

Aus der Abteilung für zahnärztliche Werkstoffkunde
(Leiter: Professor Dr. med. dent. Karl Eichner)
des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

DER EINFLUSS DER BRENNTEMPERATUR AUF DIE HAFTFESTIGKEIT VON ZAHNÄRZTLICHEN METALLKERAMISCHEN VERBINDUNGEN

Dissertation zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an den Medizinischen Fachbereichen
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Jörg Püchner
aus Berlin

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548809_0052

Aus der Abteilung für zahnärztliche Werkstoffkunde
(Leiter: Professor Dr. med. dent. Karl Eichner)
des Fachbereiches Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

DER EINFLUSS DER BRENNTEMPERATUR AUF DIE HAFTFESTIGKEIT VON ZAHNÄRZTLICHEN METALLKERAMISCHEN VERBINDUNGEN

Dissertation zur
Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
an den Medizinischen Fachbereichen
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Zahnarzt Jörg Püchner
aus Berlin

Referent: Professor Dr. med. dent. Karl Eichner

Korreferent: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. Raimund Harndt



Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fachbereiche

Promoviert am: 5.4.1971

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis
=====

1.	Einleitung	2
2.	Allgemeiner Teil	3
2.1.	Geschichtlicher Überblick	3
2.2.	Literaturübersicht	6
2.2.1.	Bindung in der Emailliertechnik	6
2.2.2.	Bindung in der zahnärztlichen Metall- keramik	13
2.2.3.	Die Deckgolde	21
2.2.4.	Mechanische Festigkeitsprüfungen in der Metallkeramik	23
3.	Spezieller Teil	30
3.1.	Prüfmethode und Material	30
3.2.	Herstellung der Prüfkörper	31
3.2.1.	Bearbeitung der Metalle nach dem Guß	34
3.2.2.	Das Auftragen der Grundmasse und das Zusammenfügen der Prüfkörper	35
3.2.3.	Einkleben der Prüfkörper	38
3.3.	Hauptversuche	40
3.4.	Ergebnisse der Hauptversuche	44
3.5.	Beschaffenheit der Abrißflächen	53
4.	Diskussion	56
5.	Zusammenfassung	61
6.	Literaturverzeichnis	68
7.	Lebenslauf	

1. Einleitung

=====

Mit dem Wiedereinführen keramischer Massen, des sogenannten Porzellans, durch die Metallkeramik bei Kronen- und Brückenzahnersatz, stellten sich die Fragen, wie man die früher aufgetretenen Mängel dieser Methode vermeiden und die Systeme weiter verbessern kann. Der Fragenkomplex nach der Natur der Bindung der gebrannten keramischen Massen auf dem Metall war von besonderem wissenschaftlichen Interesse. Es wurde untersucht, welcher Mechanismus die Haftung der beiden Werkstoffe vermittelt, ob die Bindung chemischer, physikalischer oder mechanischer Natur ist, wie man das Haftungsphänomen am besten und außerdem reproduzierbar testen und messen kann.

Es wurden Untersuchungstechniken entwickelt, die genaueren Aufschluß über die Art der Bindung geben.

Sinn dieser Arbeit ist es, an Hand eines Zugtestes, die Einwirkung der Brenntemperatur auf die Haftung von fünf zahnärztlichen, metallkeramischen Systemen darzustellen.

Folgende Systeme wurden untersucht:

1. VMK 68 - Degudent Universal ohne Deckgold
2. VMK 68 - Degudent Universal mit Deckgold
3. Biodent-Herador ohne Blendgold
4. Biodent-Herador mit Blendgold
5. VMK 68 - Wiron

2. Allgemeiner Teil *****

2.1. Geschichtlicher Überblick

Der Gedanke, keramische Massen auf Metall zu brennen, um so die Vorteile des Metalls, hohe Festigkeit und Zähigkeit, mit denen des Porzellans, zahnähnliches Aussehen, beste Mundbeständigkeit und eine ausgezeichnete Schleimhautverträglichkeit zu kombinieren, ist nicht neu.

Schon 1884 versucht P a r m e l y - B r o w n eine Porzellanbrücke auf einem Platin-Iridiumgerüst herzustellen.

1933 hat der Ungar H e j c m a n n , wie D. v. M a t h é (33) veröffentlicht, mit emaillierten Kronen gute Erfolge. Leider gingen die Rezepte vom Metall und der keramischen Masse verloren.

1934 umbrennen L a k e r m a n c e und G o n o n ein mit den Kronen einer Brücke verbundenes Platinnetz, jedoch ergeben sich bei ihrem Verfahren keine Dauererfolge.

Bekannter werden die Versuche, die S w a n n und H i l t e - b r a n d zur gleichen Zeit unternahmen. Sie umbrennen verschiedene, vorgefertigte Metallprofile einer 20 %-igen Platin-

Iridiumlegierung mit einem Spezialporzellan. Die Herstellung von individuellen Hülsen und Brückenzwischengliedern in größerem Umfang, z. B. in zahntechnischen Laboratorien, scheitert an der ungenügenden Gußtechnik, da geeignete Einbettmassen und Hitzquellen für die notwendigen hohen Schmelztemperaturen (ca. 1400° C) fehlen.

Erst 1936 gelingt H o v e s t a d der Guß einer Platin-Iridiumlegierung.

1943 brennt D r u m (14) keramische Massen auf eine gezogene Platinhülse, in die kästchenförmige Retentionen eingearbeitet sind.

Die damaligen zahnärztlichen Brücken konnten ästhetisch schon befriedigen, jedoch wurde ihre weitere Verbreitung durch hohe Herstellungskosten und Mißerfolge, vor allem der Frakturen der keramischen Schichten, verhindert. Ihren Ursprung hatten sie in einer ungenügenden Abstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metall und Porzellan und in Indikationsfehlern.

Erst seit 1952, mit dem Erscheinen der Gold-Platin-Palladiumlegierung P e r m a d e n t und den zugehörigen aufbrennbaren Massen kommt diese Verblendungsart wieder ins Gespräch. Es werden dann sehr schnell weitere amerikanischen Metallkeramiksysteme bekannt, die ständig verbessert werden.

In Deutschland gibt die Firma de Trey 1959 das P r i s m a Verblendporzellan in Verbindung mit der Legierung P l a t i g o heraus, das sich jedoch nicht durchgesetzt hat, weil das Metall zu weich war.

Seit 1962 bzw. 1965 kennen wir das Vita-Metall-Keramik-Verfahren V M K - D e g u d e n t und die B i o d e n t - H e r a - d o r - G o l d - K e r a m i k .

1969 entwickelte die Bremer Goldschlägerei mit W i r o n eine edelmetallfreie Chrom-Kobalt-Legierung zum Aufbrennen, nachdem in Amerika bereits seit längerer Zeit ein ähnliches Metall, T i c o n (J o h n s t o n - 26) bekannt war.

Die vorliegenden Systeme stellen wahrscheinlich keinen Abschluß in der Entwicklung der Metallkeramik dar, da ständig Verbesserungen zu diesen Techniken bekannt werden. Außerdem trägt die Anwendung von metallkeramischen Systemen in anderen Gebieten der Technik, z. B. der Raumfahrt, dem Turbinenbau und der Elektrotechnik zu weiteren verwendbaren Forschungsergebnissen bei.

2.2. Literaturübersicht

2.2.1. Bindung in der Emailliertechnik

Die Frage nach der Art der Haftung taucht schon bei den Emaillier-
verfahren auf, wo ebenfalls keramische Massen oder Gläser auf
eine Metallunterlage, Eisen, aufgeschmolzen werden. Glas ist im
Sinne der Technik ein anorganisches Schmelzprodukt, das abkühlt
und erstarrt ohne zu kristallisieren (W a g n e r - 62).

Drei verschiedene Prinzipien der Bindung werden angegeben:

- 1) Mechanische Retention der Schmelze durch Vertiefungen, Den-
driten und ähnliche Rauigkeiten des Basismaterials,
- 2) Primäre Bindungen,
- 3) Sekundäre Bindungen.

Unter primären Bindungen, auch chemische genannt, versteht man:

1. Ionische Bindungen, wie sie in Salzen vorliegen. Ein Atom
gibt ein Elektron an ein anderes Atom ab, beide erhalten so
eine volle Schale mit acht Elektronen. Die elektrostatische
Anziehung bewirkt den Zusammenhalt des Moleküls.
2. Die kovalente Bindung, oder Atombindung; hierbei müssen beide
Atome, um eine stabile Edelgasschale zu erhalten, ein oder
mehrere Elektronenpaare gemeinsam benützen.

3. Die metallische Bindung; bei dieser geben die Metallatome ihre Elektronen ab, die nun keinem einzelnen Atom mehr zugeordnet werden können, die Metallkationen ordnen sich in kristallinen Strukturen.

Unter sekundären Bindungen versteht man sehr lockere Gefüge durch schwache chemische oder physikalische Kräfte, deren spezielle Natur man im Einzelfall nicht genau kennt: Elektrostatistische Anziehung zwischen Ionen, Anziehung zwischen Ionen und permanenten Dipolen oder polarisierbaren Molekülen, Van der Waals'sche Kräfte, Komplexbildung und andere Phänomene. Diese Kräfte wirken bei der Adhäsion und Benetzung von festen Körpern durch Flüssigkeiten. Unter all diesen Kräften ist die Anziehung zwischen Molekülen mit Dipolcharakter am größten.

Als älteste Theorie der Haftung ist bei den Emaillierverfahren die mechanische Verankerung anzusehen. Hierbei wird eine raue Oberfläche mit vielen Retentionsmöglichkeiten gefordert. Diese Oberfläche wird von der keramischen Masse benetzt, die Hohlräume werden ausgefüllt, sodaß nach dem Erstarren eine Verankerung erfolgt.

D i e t z e l (11, 12) veröffentlicht seine selektive Korrosionstheorie, die zu Kavitäten im Metall führen soll. Kobaltoxid, das sich in der Emaillegrundmasse befindet, wird von dem Basismetall zu elementarem Kobalt reduziert, dieses bildet einen Niederschlag auf der Eisenoberfläche, es entsteht

eine kurzgeschlossene galvanische Korrosionszelle. Das unedlere Eisen geht in Lösung, es entstehen so Kavitäten in der Oberfläche, in die das flüssige Glas einfließen soll. Dieser Prozess ist stark temperaturabhängig.

Eine ähnliche mechanische Verzahnung wird auch von C o l e und S o m m e r (9) bei Molybdänschichten auf Gläsern beschrieben. Hier fließt Glas in die porösen Zwischenräume des Molybdäns.

B o r o m und P a s k (4) berichten über das Auftreten von Dendriten, die die Rauigkeit der Oberfläche vergrößern sollen. Ungeklärt ist, ob die Dendriten aus dem Basismetall aussprossen oder aus dem haftoxidhaltigen Glas ausfallen.

K a u t z (31) untersucht, ob bei den Elementen, die schwer zu oxidieren sind (Au, Pt, Ag), eine mechanische Haftung anzunehmen ist. Er findet aber keinen Beweis für diese Annahme. Der gleiche Autor schreibt, daß die ursprüngliche Rauheit oder Glätte der Originaloberfläche wenig mit der letztlichen Haftung zu tun hat. Denn beim Aufbrennen der Grundsicht wird die Metalloberfläche in einer solchen Weise verändert, daß sie, unabhängig von der Vorbehandlung stets das gleiche Aussehen aufweist (K a u t z - 29, 30, 32).

Zur gleichen Zeit sind aber auch schon die sogenannten "Haftoxide" NiO , CoO , FeO_2 und Fe_2O_3 bekannt. Die weiteren Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Entstehen dieser Oxidschichten und den Einflüssen, die sie auf die Haftung ausüben.

H e a l y und A n d r e w s (25) formulieren 1951 eine Theorie, bei der als Resultat von verschiedenen Redoxreaktionen eine Bindung Basismetall-Kobalt-Glas entstehen soll. D o u g l a s und Z a n d e r (13) stellen sich die Haftung als gemeinsame Benutzung von Sauerstoffatomen durch das Basismetall und das Glas vor. Hierbei soll das Kobaltoxid als ein oxidierender Faktor in der Schmelze wirken, der die gemeinsam benutzte Sauerstoffschicht an der Grenzfläche hält. H a r r i s o n e.a. (24) brennen eine Grundmasse, die wenig radioaktives Kobaltoxid enthält unter verschiedenen Temperaturbedingungen auf eine Blechoberfläche auf; sie finden einen temperaturabhängigen, proportionalen Niederschlag von Kobaltoxid an der Grenzfläche, während die Schmelze in der näheren Umgebung an CoO verarmt ist.

V a n H o u t e n (59) betrachtet die vorliegenden Verfahren der Metallverbundkeramik und kommt zu dem Schluß, daß alle Theorien eine Gemeinsamkeit aufweisen. Jede basiert auf Metallen, die eine Affinität zur chemischen Bindung mit der Keramik besitzen. Weiterhin enthält jede leicht oxidierbare Metalle und deren Oxide, die den in der keramischen Masse befindlichen verwandt und vergleichbar sind.

P a s k und F u l r a t h (45) stellen die Forderung nach einer starken chemischen Verbindung an der Grenzfläche auf, die die Grundlage einer guten Haftung von Metall und Glas ist.

Sie untersuchen die Bindung einer Natronglasschmelze auf Gold, Platin und Eisen. Von ihnen wird der Mechanismus einer Oxidschicht zwischen Metall und keramischer Grundmasse beschrieben. Die Sauerstoffatome sind durch kovalente Bindungen mit dem Metall vereinigt. Wird die Grundmasse aufgeschmolzen, so wird die Sauerstoffschicht teilweise durch die Silikate gelöst, da diese das Bestreben haben, sich mit einem Sauerstoffatom zu binden, das seinerseits noch nicht mit einem Siliziumatom verbunden ist. Diese Reaktion läuft bis zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichts ab. Durch diesen Mechanismus wird eine starke Bindung garantiert. Voraussetzung ist, daß jede der beiden Phasen miteinander gesättigt ist, d.h., daß in beiden Phasen (Metall und Schmelze) die Elemente die gleiche Aktivität besitzen.

K i n g , T r i p p und D u c k w o r t h (33) neigen mehr zu einer Metall-Metall Bindung zwischen Atomen im Basismetall und Metallionen in der keramischen Masse.

Sie finden, daß keramische Masse, die Oxide des Basismetalls enthält, auf das sie gebrannt wird, bessere Haftergebnisse bietet, als die gleiche Glasschmelze ohne diese Zusätze.

Daraus folgern sie, daß die Oxidschicht als Bindungsvermittler wirkt und nicht reduziert werden darf, wenn sie in der keramischen Masse gelöst wird. Diese für Eisen erarbeiteten Ergebnisse werden auch auf die Edelmetalle Gold und Platin übertragen.

Eine Benetzung der Metalloberfläche durch das Glas ist die Grundbedingung für die Haftung. Der Benetzungsgrad kann durch die "Sessile Drop" Methode bestimmt werden. Die Benetzung wird durch Grenzflächen- und Oberflächenenergien hervorgerufen.

Wenn durch Kontinuitätsbruch eine neue Oberfläche entsteht, so ist die gegenseitige Abschirmung der Atome oder Ionen vermindert, weil ihre Koordinationszahl verkleinert wurde. Das resultierende Ansteigen der potentiellen Energie auf jeder der beiden neuen Oberflächen wird Oberflächenenergie genannt. Im Falle einer Flüssigkeit bewirkt die Oberflächenspannung, die hier der Oberflächenenergie gleich ist, ein kugelförmiges Zusammenziehen der Flüssigkeit, um die kleinste Oberfläche zu erreichen.

Da die Metalle eine hohe Koordinationszahl besitzen und nur aus einer Atomart bestehen, haben sie eine hohe Oberflächenenergie. Eine Verminderung der Oberflächenenergie wird durch die Adsorption von Atomen bewirkt, die mit der Oberfläche in Berührung kommen.

Falls zwei Grenzflächen miteinander in Kontakt gebracht werden, und die Summe der Energien des Systems kleiner als die Summe der Einzelenergien ist, dann erfolgt eine Benetzung. Die Kräfte, die zur Benetzung führen, sind die sogenannten Van der Waals'schen Kräfte.

Bei der "Sessile Drop" Methode bringt man einen Tropfen geschmolzener keramischer Masse auf eine beliebige Metallunterlage und mißt die Winkel, die die Tropfenoberfläche mit dem Basismetall bildet. Ein kleiner Kontaktwinkel deutet meist auf eine gute Adhäsion oder eine schwache Oberflächenenergie hin. Die Kraft, mit der man einen benetzenden Tropfen völlig von der Oberfläche entfernen muß, entspricht der Adhäsionskraft.

O' B r i e n und R y g e (6) berechnen an Hand von Kontaktwinkelmessungen die Haftung von Emaille an einigen Edelmetallen und kommen zu dem Schluß, daß die Haftung größtenteils auf Van der Waals'schen Kräften beruht. Sie weisen auf das Vorhandensein von Zinn in der Aufbrennlegierung und Zinnoxid in der keramischen Masse hin. Die Schmelze ist also im Kontakt mit Zinnoxid auf der Metalloberfläche und selbst mit Zinnoxid gesättigt. Nun ist das Zinnion nach W e y l (65) sehr stark polarisierbar, wenn es an einer Keramikoberfläche liegt. Das Zinn ist durch ionale Bindung mit Sauerstoff verbunden, der seinerseits das Zinnion so deformiert, daß die höhere Elektrodichte des Zinnions die Kluft zwischen Keramik und Metall überbrücken kann.

Es ergibt sich weiterhin die Frage, ob auch andere Oxide Anteil an der Haftung nehmen.

A d a m s und P a s k (1) untersuchen, ob der Eisengehalt im Platin-Glas-System eine Veränderung des Kontaktwinkels hervorruft, sie finden jedoch keine Bestätigung ihrer Vermutung.

Weitere Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Variabler wurden unternommen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Atmosphäre beim Brennen gewidmet.

F u l r a t h (22) und V o l p e (61) untersuchen den Einfluß von verschiedenen Gasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Partialdrucken auf die Benetzung von Gold, Platin und Silber. Sie finden, daß Platin ein oberflächenaktives Metall ist. Es besitzt bei Sauerstoffatmosphäre eine Druck- und Temperaturabhängigkeit der Benetzbarkeit. Für reines Gold wurde kein Wechsel des Kontaktwinkels gefunden.

K i n g , T r i p p und D u c k w o r t h (33) finden, daß die Benetzbarkeit von Eisen mit wachsendem Sauerstoffgehalt zunimmt, aber beim Überschreiten von 1 % wieder abfällt.

2.2.2. Bindung in der zahnärztlichen Metallkeramik

Da aus Gründen der Beständigkeit nur korrosionsfeste Metalle in der Mundhöhle Verwendung finden können, mußten Speziallegierungen entwickelt werden, auf die das sog. Porzellan aufgebracht werden kann. In S k i n n e r , P h i l l i p s (56) werden drei Gruppen unterschieden:

- 1) Eine Goldlegierung mit hohem Platin- und Palladiumanteil und geringem Eisen- und Zinngehalt,

- 2) eine Palladium-Silber-Legierung mit kleinem Ruthenium-anteil und
- 3) eine Platin-Iridium-Legierung mit geringen Anteilen von Silizium, Kupfer, Eisen oder Kobalt.

Hinzu kommen noch die edelmetallfreien Chrom-Kobalt-Legierungen TICON und WIRON.

Da Edelmetall-Legierungen mit Zusätzen, wie Kupfer und Kobalt, die Grundmasse verfärben, haben sie sich nicht durchgesetzt.

B r e c k e r (5) beschreibt seine Erfahrungen mit einer Iridio-Platin-Palladiumlegierung. Beim Brennen entstand braun-schwarzes Palladiumoxid, das die Bindung der beiden Werkstoffe als Zwischenschicht verhinderte und zu Verfärbungen führte.

L y o n e.a. (38) und J o h n s t o n (26) berichten ebenfalls über Schwierigkeiten bei der Farbgebung, die sie mit dem Kupferoxid hatten. Beim Ney-Porzellan entstand eine grüne Linie, die das Metall von der keramischen Masse trennte.

Anfänglich wurden auch bei diesen metallkeramischen Systemen die Haftkräfte mechanischen Retentionen zugeschrieben (S i l v e r , K l e i n und H o w a r d - 54).

So sollen beim Brand die Poren des Metalls sehr stark expandieren. Die Flußmittelzusätze des Glases füllen die Kavitäten

und verschmelzen mit dem Metall. Das Glas verhakt sich gewissermaßen im Kristallgitter der Legierung.

Offensichtlich ist die Retention, die F e h r (2) bei der Herstellung von metallarmierten Porzellankronen angibt. Er läßt Platinblechstreifen auf den Kronendeckel löten, um so eine mechanische Verankerung zu erzielen. D r u m (14) löst das Retentionsproblem, indem er kästchenförmige Vertiefungen in sein Kronengerüst einarbeitet.

S w a r t z und P h i l l i p s (57) weisen durch ihre Diffusionsversuche mit radioaktivem Calzium nach, daß kein Spalt zwischen den Werkstoffen Metall und Keramik besteht.

Das Hauptprinzip einer sicheren Haftung liegt in einer genauen Abstimmung der thermischen Expansions- und Kontraktionskoeffizienten von Aufbrennkeramik und Metallgerüst. Gelingt dies nicht, so resultieren sofort Sprünge.

S h e l b y (52) berichtet, daß keramische Massen an Lotstellen nicht die übliche Festigkeit der Bindung aufweisen. Er führt dies auf einen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Lotes zurück.

Nach B e e c k (3) führt ein zu häufiger Brennprozeß zu Rekristallisationen in der keramischen Masse und ebenfalls zu einer Änderung des Ausdehnungskoeffizienten, welcher in Kombination mit dem Metall Sprünge in der Keramik hervorrufen kann.

V i c k e r y und B a d i n e l l i (60) beschreiben eine Kompressionskraft, die das Porzellan während des Sinterprozesses und des Abkühlungsvorganges, aufgrund eines kleinen Unterschiedes in den Ausdehnungskoeffizienten, auf das Basismetall ausübt (E i c h n e r - 17 , W a g n e r - 64). Da über die Grundsicht außerdem noch eine Dentinlage und eine Glasur gebrannt werden, beide Schichten besitzen jeweils geringere Ausdehnungskoeffizienten, so ist ein stufenweises Ansteigen der Kompressionskraft vorstellbar. Diese Kraft macht nach der Meinung der Autoren einen Großteil der gesamten Haftkräfte aus. Außerdem werden noch geringe Retentionskräfte angegeben (V i c k e r y , B a d i n e l l i - 60).

S h e l l und N i e l s e n (53) untersuchen den Effekt von verschiedenen Faktoren auf die Haftung: Die Oberflächenbeschaffenheit der Legierung, ein chemisch verändertes Basismetall, dem Spurenelemente zugegeben wurden, einer in der Zusammensetzung veränderten Porzellanmasse, die die Oxide der im Metall befindlichen Spurenelemente enthält. Sie finden, daß die Oberflächenbeschaffenheit auf die Bindung keinen Einfluß besitzt und daß mit den veränderten Werkstoffen viel höhere Haftfestigkeiten erzielt werden konnten.

Sowohl V i c k e r y und B a d i n e l l i (60) sowie S h e l l und N i e l s e n (53) kommen zu dem Schluß, daß Van der Waals'sche Kräfte nur eine untergeordnete Rolle bei der Haftung spielen.

K n a p und R y g e (34) untersuchen den Einfluß der Brennatmosphäre und des Vakuumbrandes auf die Bindung. Sie stellen die höchste Haftfestigkeit bei Bränden mit Sauerstoffüberdruck fest. Bei Vakuumbrand liegen die Werte tiefer. So kommen sie zu dem Schluß, daß man den Wert des Brennens im Vakuum überschätzt.

O' B r i e n und R y g e (6) berechnen die theoretischen Adhäsionswerte und finden, daß die gemessenen Werte nur einen Bruchteil des berechneten Betrages darstellen. Ihrer Meinung nach ist diese Unstimmigkeit in räumlichen Fehlern an der Metalloberfläche begründet. "Die größere Bindungskraft an Metalloberflächen, die Oxide bilden, erklärt sich mit einem besseren Passen von Oxid und Metallionen (daraus resultiert ein Näherliegen) und dem Vorliegen von festen Bindungssorten". Sie verweisen auf K e m b a l l , der zeigte, daß eine um den Faktor 10 geschwächte Bindung vorliegt, wenn zwischen der räumlichen Konfiguration der Ionen nur ein Distanzunterschied von 0,5 Å vorliegt.

R y g e (51) bekräftigt diese Ansicht und meint, daß Van der Waals'sche Kräfte durchaus ausreichen, um einen haltbaren Zahnersatz zu liefern. Es liegt nur am Behandler, Faktoren wie Ecken, Kanten und Beschädigungen des Metallgerüsts zu vermeiden, da auch diese Spannungskonzentrationen an der Grenzfläche hervorrufen, die zur Aufhebung der Bindung führen können.

J o h n s t o n e.a. (28) veröffentlichen 1962 die Meinung, daß es einerlei sei, welchen Charakter die Bindung besitze. Tatsache sei, die Bindung sei fester als die keramische Masse und genüge den Ansprüchen. R i t z e (50) schließt sich 1966 der Meinung an, daß das Haftproblem gelöst sei.

Aus den nachfolgenden späteren Veröffentlichungen kann die Ansicht entnommen werden, daß die Haftung durch eine Kombination von Van der Waals'schen Kräften und ionaler Bindung zustande kommt.

W a g n e r (64) sagt, daß zwischen den Haftoxiden, die auf der Metalloberfläche entstehen, und der Keramik Kräfte auftreten können, die im Sinne einer Ionenbindung zu deuten sind. Der Bindungskomplex sei nicht völlig geklärt, so daß Assoziationskräfte nicht auszuschließen sind.

L e o n e und F a i r h u r s t (37) neigen auch zu der Meinung, daß eine chemische Bindung vorliegt, da sie bei ihren Versuchen eine bessere Haftung finden, wenn Sauerstoff und Luft am Brennprozeß beteiligt sind.

E i c h n e r (16, 19) kommt aufgrund von ausgedehnten licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Verbindungszone zu dem Schluß, "daß bei zwei in Deutschland hergestellten Metallkeramikverfahren wahrscheinlich eine direkte chemische Verbindung vorliegt".

A n t o n y e.a. (2) nehmen ebenfalls eine chemische Bindung an. Sie stellen durch Röntgenspektralanalyse fest, daß bei der untersuchten Legierung eine 6 mal höhere Normalkonzentration von Eisen an der Grenzschicht vorhanden ist, als in der Legierung selbst. Wurde die oxidierte Legierung mit konzentrierter Flußsäure behandelt, danach mit keramischer Masse bebrannt, so ergibt sich eine um 30 % verminderte Haftung. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß nicht nur das bloße Vorkommen eines speziellen Elementes in der Legierung die Bindung vermittelt, sondern auch die Art und Weise, in der diese Elemente an der Grenzfläche vorliegen.

N a l l y , M o n n i e r und M e y e r (44) stellen die Theorie einer Wanderung von Indium und Zink an die Metalloberfläche auf, wo sich eine Mischung von Oxiden bildet. Während

des Aufbrennens sollen sich die Keramikoxide an das Indiumoxid binden.

Einen ähnlichen Befund für Kupfer- und Zinnoxid können L a u t e n s c h l a g e r und Mitarbeiter (35) in der Nähe der Grenzfläche, wo sie hohe Konzentrationen fanden, feststellen. Diese beobachtete Anhäufung von Spurenelementen führt zu der These, daß sie sich entweder mit Sauerstoff oder aber mit weiteren Spurenelementen über die Grenzschicht hinaus verbinden.

In weiteren Untersuchungen stellen v. R a d n o t h und L a u t e n s c h l a g e r (47, 48, 49) fest, daß das Zinnoxid in kristalliner Form vorliegt. Eine Erklärung über den Ursprung dieser Kristalle kann aber nicht gegeben werden. Sie können aus dem Metall oder aus der keramischen Masse kommen. Als mögliche Bindungsform wird eine Bindung über ein polarisiertes Zinnion angegeben. Außerdem wird beobachtet, daß die Metalloberfläche angegriffen wird, entweder durch die hohe Temperatur, oder durch das geschmolzene Glas, oder aber durch eine galvanische Korrosionszelle im Sinne D i e t z e l s .

Diesen Wanderungsmechanismus der Spurenelemente klärten inzwischen M e y e r und N a l l y (42). Sie finden eine temperaturabhängige Diffusion der Spurenelemente zur Metalloberfläche, die ein Maximum, bei den von den Herstellern geforderten Brenntemperaturen, aufweist. Diese Wanderung findet

auch ohne ein vorhergehendes Oxidationsglühen beim Brennprozeß statt. Bei der Temperatur von 980°C besitzen die Elemente ihre niedrigste freie Energie zur Oxidbildung. Nach der Oxidation wandern die Spurenelemente in die keramische Masse, wo ein selektiver Ionenaustausch zwischen ihnen und den Siliziumionen stattfindet. Dieser Befund gilt nicht nur für die Edelmetall-Legierungen, sondern auch für edelmetall-freie Basismetalle.

2.2.3. Die Deckgolde

Ein Nachteil der Metallkeramik ist die graue, dunkle Färbung des oxidierten Metallgerüsts, die besonders bei dünnen keramischen Verblendungen durchscheinen kann. Von den Herstellern sind, um diesen Mangel auszugleichen, die sogenannten "bonding agents" (USA) bzw. die Deckgolde (Deutschland) entwickelt worden.

Zuerst wird die Beschichtung eines Gerüsts von Cowger und Woyses hin (10) beschrieben, die reines Gold in der Form von Goldcyanid galvanisch aufbringen. Da diese Goldschicht beim Glühen nicht oxidiert, muß eine mechanische Haftung angenommen werden. Die Verfasser schlagen deshalb vor, die zu vergoldenden Gebiete bereits mit Retentionsmöglichkeiten zu gießen.

Nach P e a r s o n (46) hat der "metal conditioner" nur die Aufgabe, als Flußmittel für die Oberflächenoxide, die in der chemischen Bindung betroffen sind, zu dienen.

O' B r i e n und R y g e (8) untersuchen die Wirkung der "bonding agents", kolloidaler Goldlösungen in einer organischen Base, mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen. In der Messung ergibt sich zwar ein Unterschied in der Haftung jedoch bestätigt er sich bei einer mechanischen Nachprüfung nicht.

L a v i n e und C u s t e r (36) brennen Ceramcote bei verschiedenen Temperaturen auf und erhalten geringfügige Haftungsverbesserungen.

F r e y b e r g e r (21) und L e o n e sowie F a i r - h u r s t (37) verneinen eine haftungsfördernde Wirkung der Bindeagentien. Sie sehen in ihrer Anwendung nur einen ästhetischen Sinn.

A n t o n y und Mitarbeiter (2) finden nach dem Auftragen des Deckgoldes "Culver Guard" sogar einen signifikanten Abfall der Haftung um 80 %. Außerdem können sie nicht feststellen, daß eine Diffusion oxidierbarer Elemente durch die Goldschicht stattfindet.

E i c h n e r und Mitarbeiter (18) zeigen an Hand von elektronenmikroskopischen Bildern, daß die Bedenken gegen Deckgolde, die aus reinem kolloidalem Gold bestehen, zu Recht bestehen. Es zeigten sich Spalten und Hohlräume, die Ablösungen von der Goldschicht aufwiesen. Die deutschen Deckgolde bei den Systemen VMK und Biodent-Herador wiesen günstigere Ergebnisse auf. Sie unterscheiden sich nur in dem Anteil der keramischen Masse. "Den deutschen Deckgoldenen scheinen außerdem Legierungsbestandteile zugesetzt worden zu sein, die ebenfalls selbst zur Oxidbildung neigen und so die Affinität der beiden Werkstoffe zueinander erhöhen".

Da die Edelmetall-Legierungen nach dem Brennen in einem weichen Zustand vorliegen, ist angeraten, sie zu vergüten. O' B r i e n (7), M a r x k o r s (41), R i t z e (50) und W a g n e r (64) untersuchen die Aushärtung. Sie kommen zu dem Schluß, daß eine nicht zu lange Zeit ausgedehnte Wärmebehandlung die Festigkeit erhöhen kann und unbedingt durchgeführt werden sollte, um einen Dauererfolg des Zahnersatzes gewährleisten zu können.

2.2.4. Mechanische Festigkeitsprüfungen in der Metallkeramik

Da man leider noch kein allgemein anerkanntes Verfahren gefunden hat, das allen Anforderungen gerecht wird, um die Haftung bei metallkeramischen Systemen zu bestimmen, werden die verschiedensten Untersuchungsverfahren angegeben.

Der einfachste Versuch, die Festigkeit einer metallkeramischen Verbindung festzustellen, ist, mit dem Hammer auf das Porzellan zu schlagen (v. M a t h é - 39 und R i t z e - 50). Dieses Vorgehen hat den Nachteil, keine gemessenen Zahlenwerte über den Grad der Festigkeit zu geben; es kann nur einen Eindruck der Haltbarkeit der Verbindung vermitteln, wenn, trotz wuchtig geführter Schläge, immer noch Porzellanschollen auf dem Metall verbleiben.

Ein Test, der dem Schlag mit dem Hammer nahe kommt, wird von S i l v e r , K l e i n und H o w a r d (55) angegeben. Er ist ein modifizierter Falltest. Hierbei läßt man eine genormte Stahlkugel aus wechselnden Höhen auf eine metallkeramische Krone mit Standardabmessungen fallen. Berechnet wird die Kraft, die nötig ist, um die keramische Masse zu zerbrechen. Der Test wird erweitert bis zu der Kraft, die das Porzellan zerschmettert. Diese Anordnung wird auch von N a l l y (43) verwandt.

S i l v e r und Mitarbeiter (55) arbeiten außerdem mit einem Bruchschertest. Sie spannen einen Metallbarren, auf dessen Stirnfläche keramische Masse gebrannt ist, starr ein und belasten die Keramik bis sie abbricht.

W a g n e r (64) führt einen Biegetest durch. Er spannt ein mit keramischer Masse ein- oder beidseitig bebranntes Degudentblech mit einem Ende in einen Schraubstock. Das freie Ende des Prüfkörpers wird bis zum Reißen der keramischen Schicht

belastet. Die nötige Last und die Durchbiegung werden gemessen und in ein Last-Dehnungsdiagramm eingetragen. Die Steigung der Geraden ergibt den Elastizitätsmodul.

L a v i n e und C u s t e r (36) gehen von folgender Überlegung aus: Wenn eine Kraft auf das Metall einwirkt, wird die resultierende Spannung im Metall durch die Bindung auf die Keramikschiicht übertragen. Sie stützen ein mit keramischer Masse an seiner Unterseite bebranntes Blech mit seinen Enden auf einer Unterlage ab und belasten den Prüfkörper auf der nicht unterstützten Mitte. Gemessen wird ebenfalls die zum Bruch der keramischen Schicht führende Last.

V i c k e r y und B a d i n e l l i (60) übernehmen diese Methode und entwickeln daraus einen Torsionstest. Ein mit Porzellan bebrannter Prüfkörper wird mit einem Ende fest eingespannt, das freie Ende wird mit einem Drehmoment belastet, die Torsionskraft bis zur Lösung der keramischen Masse wird bestimmt. Schon v. M a t h é (39) benutzt 25 Jahre vorher eine ähnliche Anordnung.

Eine weitere Art, die Haftung zu bestimmen, geht davon aus, genormte metallkeramische Kronen in Idealform einem ständig anwachsenden Druck auszusetzen.

D. v. M a t h é (39) prüft die Hejcmann'sche Emailkrone wohl unter den originellsten Bedingungen. Er gipst zwei Kronen in einen Artikulator ein, so daß sie miteinander okkludieren. Anschließend belastet der Autor diese Anordnung mit seinem

Körpergewicht (80 kg). Außerdem preßt er die Krone mit einer Universalprüfmaschine gegen verschiedene harte Lebensmittel, in Hartgipswürfel und in Bleiplatten.

N a l l y (43) zementiert die Kronen auf einen Messingstumpf, um den Mundbedingungen möglichst nahe zu kommen und belastet die Krone senkrecht bis zum Bruch.

V o ß (62, 63) entwickelt diesen Test insofern weiter, als er die Kronen verschiedenen Belastungsrichtungen aussetzt. Außerdem variiert er die Kronenform, so daß er bei den verschiedenen Belastungsrichtungen typische Bruchmuster erhält. Er findet bei Wironkronen niedrigere Werte als bei den Vergleichskeramiken. Die von der Legierung Wiron abgeplatzten Porzellanscherben sind an der Unterseite dunkelgrün eingefärbt, außerdem bleiben keine Porzellantrümmer auf dem Metall zurück.

Die Umkehrung der Kompressionsteste sind die Zugteste; hier gibt es zwei Verfahren, den Zugschertest und den reinen Zugtest. Der erste, der eine allerdings noch unausgereifte Methode für den Zugschertest angibt, ist v. M a t h é (39). Er umbrennt einen Stab mit keramischer Masse und versucht, die zum Abreißen nötige Kraft zu bestimmen.

S h e i l l und N i e l s e n (53) veröffentlichen 1962 das Prinzip ihres Zugscherkörpers, den sie nach vielen Versuchen entwickelt hatten. Eine genau definierte Fläche eines

Stabes aus einer Aufbrennlegierung wird mit Grundmasse bebrannt. Eine Dentinschicht wird so um die Grundmasse geführt, daß ein zylindrischer Körper entsteht, der nur durch die Grundmasse mit dem Metallstab in Kontakt steht. Bestimmt wird die Kraft, die benötigt wird, um den Stab aus der Grundmasse herauszuziehen. Mit diesem Prüfkörper arbeiten später verschiedene Autoren (L e o n e und F a i r h u r s t - 37, V i c k e r y und B a d i n e l - l i - 60, W a g n e r - 64).

A n t o n y und Mitarbeiter (2) vereinfachen den vorher beschriebenen Prüfkörper insofern, daß sie die Dentinschicht weglassen und den Stab in einem Modellzement einbetten. Sie können auf diese Weise die metallkeramische Bindung bereits nach einem Brand bestimmen.

K n a p und R y g e (34) führen eine Art Strecktest durch. Ein zylindrischer Metallstab wird bis auf seine Enden vollkommen mit keramischer Masse umbrannt und einer Zugspannung ausgesetzt. Bei Belastung entstehen zirkuläre Risse in der Porzellanschicht. Aus Schliffbildern konnte man schließen, daß diese Risse ihren Ursprung an der Grenzfläche haben können. Wenn das so ist, so entspricht die kritische Belastung der Scherfestigkeit der Bindung.

Bei der Zugfestigkeitsprüfung wird eine Verbindung oder ein Körper so lange axial belastet bis er bricht. Die Grundvoraussetzung dieser Prüfung ist, daß die Zugkraft genau in der Achsenrichtung des zu untersuchenden Prüfkörpers wirkt.

Schon v. M a t h é (39) versucht zwischen zwei Metallscheiben Emaille zu brennen, um diese Verbindung mit einer Maschine auseinanderreißen zu können. Er scheitert aber am Werkstoff und daran, daß er die zum Einspannen nötigen Stiele nicht anlöten kann.

J o h n s t o n (27) untersucht mit einem Zugtest die Verbindung von Metallkeramikteilen, die atmosphärisch oder im Vakuum gebrannt wurden. Es wird auf die Schwierigkeit hingewiesen, die Prüfkörper parallel herzustellen und sie zentrisch in eine Maschine einzuspannen.

Parallelitätsfehler führen zu einer großen Streuung der Ergebnisse, da keramische Massen aufgrund ihrer großen Sprödigkeit nur sehr kleine Biegebeanspruchungen zulassen (R i t z e - 50).

N a l l y (43) fixiert seine stiftförmigen Prüfkörper auf einem Gerüst aus der Aufbrennlegierung und benutzt die Grundmasse "gleichsam als Lot", indem er die beiden Stifte Kopf zu Kopf mit ihr zusammenschmilzt.

R i t z e (50) geht zweizeitig vor, er brennt zuerst die Grundmasse auf die Stirnflächen von schraubenförmigen Prüfkörpern, fixiert sie anschließend und brennt in einem zweiten Arbeitsgang die Dentinschicht zwischen die Oberflächen.

Die Prüfkörper werden vor dem Zerreißen mit einem Röntgen-
apparat auf Fehlstellen untersucht.

Mit dieser Anordnung untersucht G a y c k e n (23) die
Zugfestigkeit der Wiron-Metallkeramik.

3. Spezieller Teil =====

3.1. Prüfmethode und Material

Zur Prüfung der Haftung wurde ein Zugtest, ähnlich der Anordnung die N a l l y (43) beschreibt, gewählt. Die Prüfkörper wurden in ihren Dimensionen abgeändert. Es werden keine Stäbe, sondern Prüfkörper von 8 mm Durchmesser, 4 mm Höhe und 50 mm² Oberfläche benutzt. Die Fixierung der Prüfkörper erfolgte achsengerade nach dem Brand mit einem Epoxidharzkleber in Stahlhalterungen durch Einkleben. Anschließend wurde die Anordnung in einer Zerreißmaschine unter genauer Beachtung der Parallelität von Kraftangriff und Achsenrichtung des Verbundes langsam bis zum Bruch belastet.

Untersucht wurden folgende metallkeramische Systeme:

- 1) VMK 68 - Degudent Universal ohne Deckgold
- 2) VMK 68 - Degudent Universal mit Deckgold
- 3) Biodent-Herador ohne Blendgold
- 4) Biodent-Herador mit Blendgold
- 5) VMK 68 - Wiron

3.2. Herstellung der Prüfkörper

Zur Herstellung der Wachsmodelle für den Guß der Prüfkörper wurde eine besondere Form hergestellt. Sie besteht aus einem beidseitig an den Stirnflächen plangedrehten, zu diesen Flächen senkrecht zentrisch durchbohrten Hartmetallsechskantprofil von 50 mm Länge. Die Bohrung besitzt einen Durchmesser von 8 mm. In ihr läuft ein an den Enden plangeschliffener Messingstempel, der seitlich wenig Spiel hat.

Der Messingstab wurde soweit herausgezogen, daß an der Stirnfläche des Sechskantes ein 4 mm tiefer Hohlzylinder entsteht. Diese Stellung wird durch einen Ring am Stempel markiert. Durch eine Kunststoffklemmvorrichtung wird der Stab in dieser Position gehalten (Abb. 1).

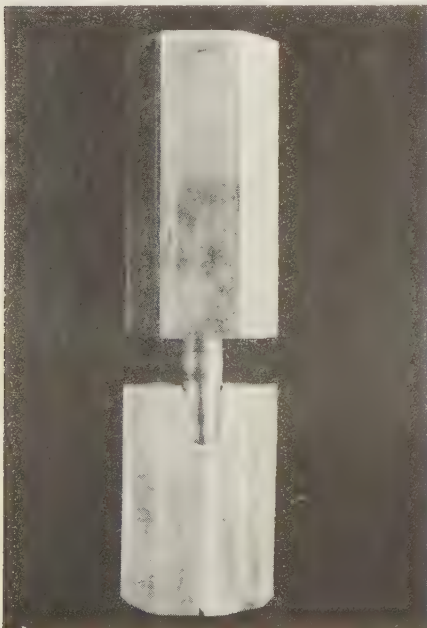


Abb. 1

Hartmetallform zur
Herstellung identi-
scher Metallprüf-
körper

V = 1 x

Durch diese Vorrichtung ist es möglich, ohne großen Zeitaufwand eine gleiche Hohlform von 4 mm Tiefe zu erhalten, die mit Ruser's Inlaywachs sorgfältig ausgefüllt wird.

Nach Glättung der Wachsoberfläche erhält man identische, planparallele Wachsplättchen (Abb. 2).

An die Schmalseite, auf die später nach dem Guß nicht aufgebrannt wird, setzt man einen 4 mm starken Gußstift an, während die Gegenseite einen Luftabzugskanal erhält.

Nach einer Entspannungszeit für das Wachs erfolgt die Vakuumeinbettung. Dazu werden die von den Herstellern der Gußlegierung angegebenen Einbettmassen Deguvest HFG bzw.

Aurovest benutzt. Die Gußlegierungen Degudent-Universal und Herador werden im offenen Keramiktiegel mit einem Propangasbrenner geschmolzen. Gegossen wird mit der Degussa-Tiegelschleuder. Beachtet man alle Vorschriften der Hersteller, so erhält man sehr genau passende, lunkerfreie Güsse mit einwandfreier Oberfläche. Abbildung 3 zeigt einen Prüfkörper aus Herador in der Hartmetallform.

Die Prüfkörper aus Wiron wurden von der Firma Bremer Goldschlägerei Wilhelm Herbst in den gleichen Dimensionen angefertigt, da sich Schwierigkeiten bei der eigenen Herstellung ergaben. In den kompakten Gußstücken traten große Lunker auf.

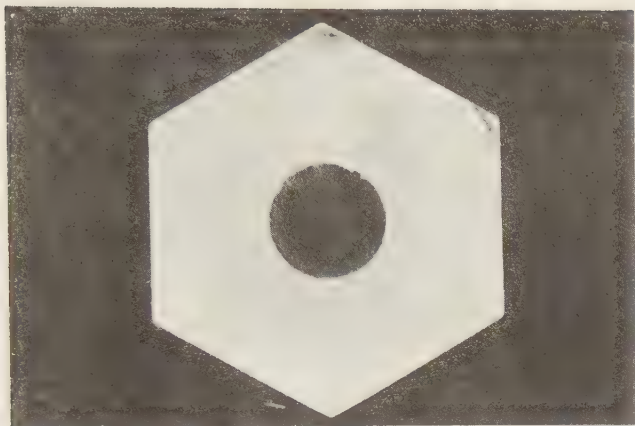


Abb. 2

Hartmetallform mit eingelegtem Wachsmode11 (dunkel)
V = 3 x

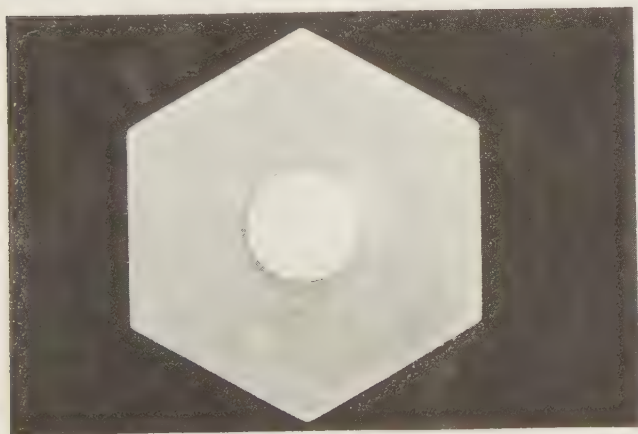


Abb. 3

Hartmetallform mit eingelegtem, gegosse-
nen Metallprüfkörper aus Herador (hell)
V = 3 x

3.2.1. Bearbeitung der Metalle nach dem Guß

Alle Gußstücke wurden von Einbettmasse gereinigt und mit fließendem Wasser abgewaschen. Die folgenden Glüh- und Brennprozesse fanden in einem Vita-Vacumat-Brennofen statt.

Degudent-Universal

- 1) Beschleifen der Planflächen mit einer Diamantfeile
- 2) Abspülen mit destilliertem Wasser
- 3) 10 Minuten lang bei 960°C glühen, um Oxide zu erzeugen

Bei Deckgoldanwendung kommen noch folgende Arbeiten hinzu:

- 4) Auftragen der Deckgoldschicht
- 5) 3 Minuten lang trocknen
- 6) Prüfkörper von 960°C auf 1060°C aufheizen
- 7) in 10 Ziger Schwefelsäure abbeizen

Herador

- 1) Abbeizen in 10 Ziger Schwefelsäure
- 2) Ausarbeiten der Planflächen mit einer Diamantfeile
- 3) erneutes Abbeizen in Schwefelsäure
- 4) 15 Minuten lang in destilliertem Wasser abkochen
- 5) 10 Minuten lang bei 950°C glühen, um Oxid zu erzeugen.

Bei Verwendung von Blendgold kommen hinzu:

- 6) Blendgold auftragen
- 7) 3 Minuten lang an der Luft trocknen
- 8) 3 Minuten lang auf dem Brennträger vorwärmen
- 9) Prüfkörper 4 Minuten bei 1050° C glühen
- 10) in 10 %-iger Salzsäure abbeizen

Wiron

- 1) Abstrahlen der Oberfläche mit Korund
- 2) 5 Minuten lang bei 950° C glühen
- 3) Abstrahlen mit Korund
- 4) 5 Minuten lang bei 950° C glühen
- 5) Abstrahlen mit Korund
- 6) 5 Minuten lang bei 950° C glühen
- 7) Abstrahlen mit Korund
- 8) Oberfläche mit Äthylacetat reinigen

Alle Metallprüfkörper sind nach diesen Arbeitsgängen zum Aufbrennen vorbereitet und dürfen nicht mehr mit den Fingern berührt werden.

3.2.2. Das Auftragen der Grundmasse und das Zusammenfügen der Prüfkörper

Zum Auftragen der Grundmasse wird die gleiche Vorrichtung (Abb. 1), die schon zur Wachsmode'llherstellung diente, benutzt.

Um die Grundmasse bei allen Prüfkörpern in einer gleichmäßigen, 0,5 mm starken Schicht beschicken zu können, wird der Stempel der Vorrichtung 0,5 mm weiter herausgezogen, seine Position markiert und mit der Kunststoffklemme fixiert. Die Bohrung sowie der Messingstab werden mit Teflon besprüht, um ein Ankleben der keramischen Masse zu verhindern. Ein oben beschriebener und vorbereiteter Metallprüfkörper wird eingelegt und dann die Grundmassen mit den zugehörigen Modellierflüssigkeiten dicksahnig angerührt und vorsichtig, ohne Luftblasen einzuschließen, auf die Metallprüfkörper aufgebracht. Nach dem Einriffeln der Grundmasse wird der Flüssigkeitsüberschuß mit Fließpapier abgesaugt und die Oberfläche mit einer Rasierklinge geglättet.

Anschließend wird ein zweiter Metallprüfkörper auf die ungebrannte Keramikschiicht gelegt und in die Bohrung eingedrückt. Der Probenhalter wird auf einer ebenen Unterlage abgestützt, und der Stempel mehrmals gegen die beiden eingeschlossenen Metallplättchen gepreßt. Danach werden die durch die keramische Masse verbundenen Prüfkörper aus der Bohrung geschoben. Die Grundmasse liegt nun als gleichmäßig kondensierte Schicht vor, etwa an der Seite anhaftendes Pulver wird entfernt. Die beiden Metallplättchen sind durch dieses Vorgehen parallel zueinander fixiert. Der ungebrannte Prüfkörper wird 10 Minuten, bei Wiron 15 Minuten, im Ofeneingang getrocknet.

In Vorversuchen wurde nach einer Möglichkeit gesucht, diese Parallelität auch beim Brand beizubehalten. Die Idee, den Prüfkörper so auf den Brenntisch zu stellen, daß das obere Plättchen durch sein Gewicht die keramische Masse belastet und so die Schwindung beim Brand ausgleicht, erwies sich als teilweise durchführbar.

In Abb. 4 sind 6 bei verschiedenen Temperaturen, von 900° bis 1020° C mit jeweils 20° C Differenz, gebrannte Prüfkörperpaare zu sehen, die von links nach rechts nach steigender Temperatur geordnet wurden. Während bis 960° C die Parallelität gut gewahrt ist, zeigt schon der bei 980° C hergestellte Körper eine leichte seitliche Verschiebung der Metallscheiben, die bei steigender Temperatur zunimmt. Das Verrutschen wurde vermieden, indem man die Prüfkörper mit je drei, um 120° zueinander versetzten Magnesiasäbchen, die in Bohrungen im Schamottbrennträger eingelassen wurden, seitlich abstützte.

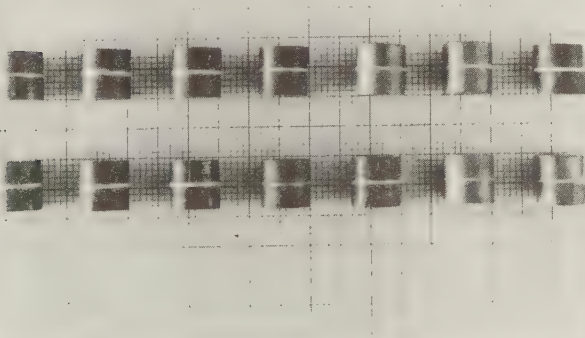


Abb. 4

Seitliche Verschiebung der nicht abgestützten Prüfkörper aus VMK 68 - Degudent bei höherer Brenntemperatur

3.2.3 Einkleben der Prüfkörper

Um die Prüfkörper auseinanderreißen zu können, müssen sie eingespannt oder befestigt werden. Eine Lötverbindung verbietet sich von selbst durch die hohe Löttemperatur, die teilweise schon über der benutzten Brenntemperatur liegen würde. Ein haltbares Gewinde in so kleinen Dimensionen ist in Edelmetall schwierig herzustellen, so blieb einzig eine Klebeverbindung. Nach Rücksprache mit Mitarbeitern der Bundesanstalt für Materialprüfung fiel die Wahl auf einen Einkomponentenkleber, das Lösungsmittelfreie Epoxidharz Araldit AT 1 der Firma Ciba. Dieser Klebstoff hat eine von den zu verbindenden Stoffen abhängige, sehr hohe Zugscherfestigkeit von 3,5 bis 5,6 kp/mm². Die Klebefuge ist starr und sollte nicht größer als 0,1 mm sein. Die Aushärtingszeit ist temperaturabhängig und beträgt bei 180° C 55 Minuten.

Da der Wert der Zugscherfestigkeit nur gering über der erwarteten Größenordnung der Haftkräfte der metallkeramischen Verbindung liegt, mußte die Klebefläche vergrößert werden. Dies ist nur möglich, wenn ein Teil der Seitenflächen der Prüfkörper mit zur Klebung herangezogen wird.

Es wurden zylindrische Stahlhalterungen von 20 mm Durchmesser gefertigt, die genau zentrisch eine Ausfräsung von $8 \pm 0,05$ mm Durchmesser und 3 mm Tiefe besaßen (Abb. 5,6). An der Gegenseite wurde ein M 10 Gewinde eingearbeitet, in das eine M 10 Ringschraube paßt.

Außerdem wurde eine weitere Bohrung von 1,2 mm genau zentral durch den Zylinder geführt.

In jeweils zwei von diesen Halterungen wurde ein Prüfkörper geklebt. Über die ganze Anordnung wurden leichtgängige Metallhülsen von 20,1 mm Durchmesser und 50 mm Länge geschoben, die eine achsenparallele Führung der Halterungen sicherstellen. Ein Anpreßdruck ist zur Ausbildung der Klebung nicht nötig. Anschließend wurde die Anordnung Prüfkörper, Stahlhalterungen und übergeschobene Hülsen für 55 Minuten in einen Trockenschrank mit 180°C zur Aushärtung des Klebestoffes

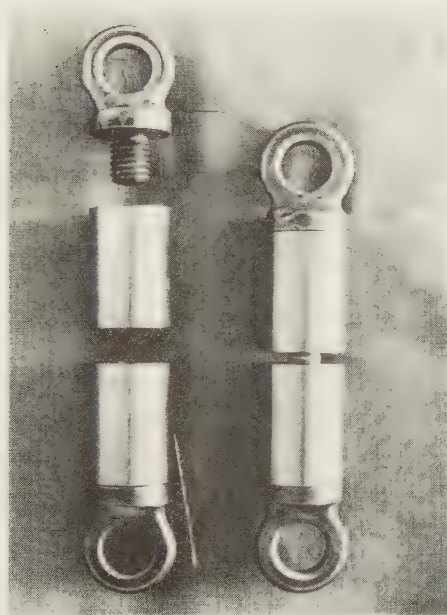


Abb. 5

Seitenansicht der
Prüfkörperhalterung
zum Einspannen in die
Zerreißmaschine

$V = 0,8 \times$

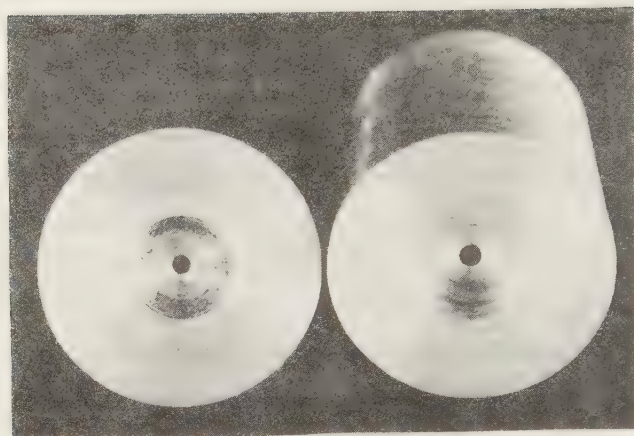


Abb. 6
Aufsicht auf die Prüfkörperhaltung
V = 2,5 x

3.3. Hauptversuche

Es wurde der Brenntemperaturbereich von 870° C bis 1050° C in Stufen von jeweils 30° C Steigerung untersucht.

Ausnahme war die Temperatur 950° C statt 960° C bei den beiden Systemen Biodent-Herador und Biodent-Herador mit Blendgold.

Für jede Temperatur wurden 10 Prüfkörper unter gleichen Bedingungen gebrannt.

Brennweise:

VMK 68 - Degudent

Nach dem Vortrocknen wird 30° C unter der gewünschten Temperatur das Brenngut beim Erreichen des Vorvakuum in den Ofen eingefahren. Die Brennzeit ist die Zeit, die bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur vergeht. Anschließend wird zwei Minuten atmosphärisch nachgebrannt.

Biodent-Herador

Nach dem Vortrocknen wird das Brenngut bei 750° C in den Ofen bei erreichtem Vorvakuum eingefahren und bis die gewünschte Temperatur erreicht ist, darin belassen, mindestens aber 5 1/2 Minuten. Ein anschließender atmosphärischer Brand von 1/2 bis 1 Minute schließt sich an.

VMK 68 - Wiron

Nach dem Vortrocknen wird bei voller Temperatur des Ofens das Brenngut eingefahren. Erst hierbei sinkt die Temperatur ab. Die Zeit, die bis zum Aufholen der gefallen Temperatur benötigt wird, stellt die Brennzeit dar. Bei höheren Temperaturen ab 950° C wurde von diesen Vorschriften abgewichen, da es unmöglich war, den Prüfkörper ohne Abplatzen der Masse in den Ofen zu fahren. Der Brennbeginn lag bei 960° C. Bei allen Systemen verlängerte sich im oberen Temperaturbereich die Brennzeit.

Nach dem Brand wurden die Prüfkörper in beschriebener Weise eingeklebt und in der Bundesanstalt für Materialprüfung mittels einer mechanischen Zerreißmaschine mit Neigungswaage, Fabrikat Schäfer, Baujahr 1949, in Anlehnung an die DIN 50143, Bestimmung der Elastizitätsgrenze, zerrissen. Der Kraftanstieg soll bei dieser Prüfung höchstens 1 kp/mm^2 in der Sekunde betragen. Die Maschine wurde bei allen Testen mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit gefahren (Abb. 7).

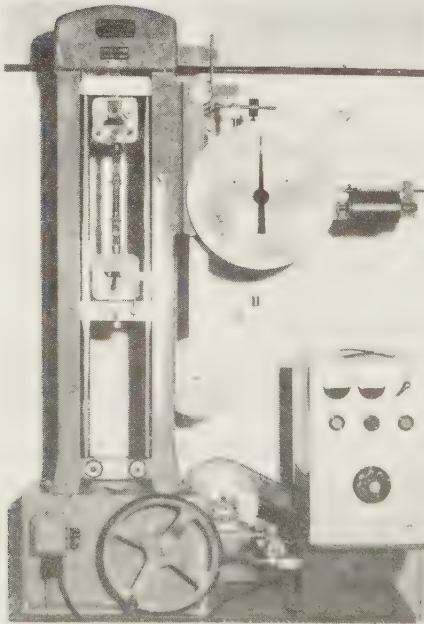


Abb. 7

4 t mechanische
Zerreißmaschine mit
elektrischem Antrieb

Die Halterungen wurden, wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, zusätzlich gelenkig eingespannt. Die Belastung erfolgte erst nach genauer vertikaler Ausrichtung mittels einer Wasserwaage, wodurch Biegebelastungen der Keramikschicht vermieden wurden.

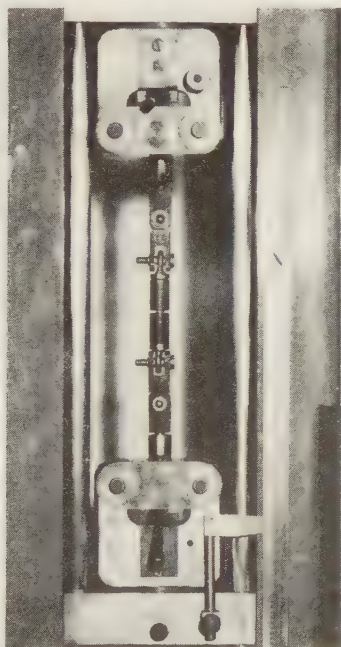


Abb. 8

Spannbacken der
Zerreißmaschine mit
gelenkig eingespann-
ter Prfkrperhalterung

3.4. Ergebnisse der Hauptversuche

In den Tabellen 1 bis 5 sind die gemessenen Zerreifestigkeitswerte eingetragen. Nach Mittellung und Berechnung der Standardabweichung mit folgender Formel

$$s = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n - 1}} \quad (\text{nach S a c h s})$$

wurden die Ergebnisse in Abb. 9 bis 13 für die einzelnen Keramiksysteme graphisch dargestellt. Die Werte wurden auf kp/cm^2 umgerechnet.

Es ergaben sich ein temperaturabhängiger Anstieg und Abfall der Festigkeiten bei den Edelmetallsystemen VMK 68 - Degudent und Biodent-Herador, die ebenfalls bei der Deckgoldanwendung auftraten (Abb. 9 bis 12).

Im System VMK 68 - Degudent liegen die Maximalwerte bei der Temperatur von 960°C .

Ohne Deckgold ergaben sich Höchst- und Tiefstwerte von 253 und 193 kp, mit Deckgold lagen die Werte im Bereich von 140 bis 179 kp.

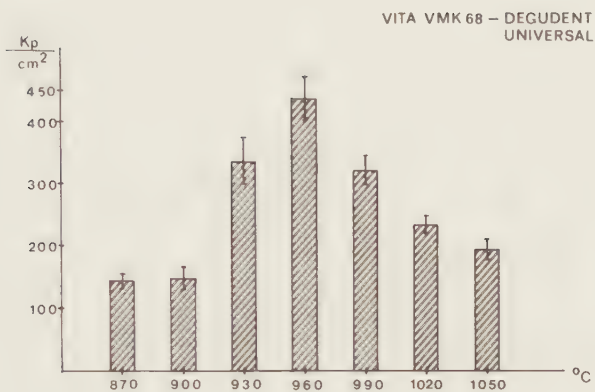


Abb. 9
Zugfestigkeit VMK 68 - Degudent Universal
in Abhängigkeit von verschiedenen Brenn-
temperaturen

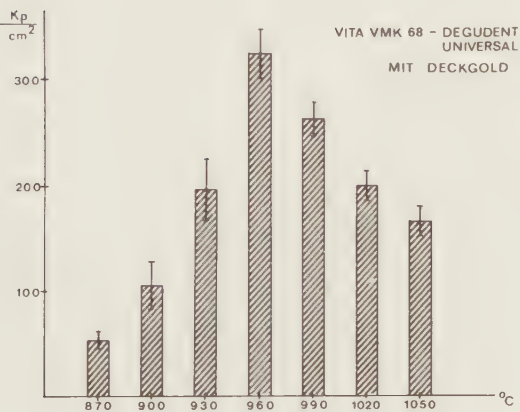


Abb. 10
Zugfestigkeit VMK 68 - Degudent Universal
mit Deckgold in Abhängigkeit von verschied-
enen Brenntemperaturen

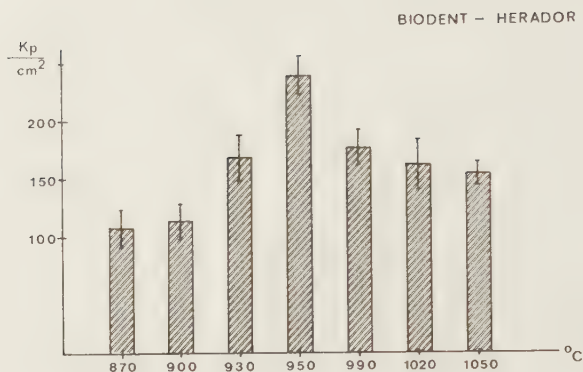


Abb. 11
Zugfestigkeit Biodent-Herador in Ab-
hängigkeit von verschiedenen Brenntem-
peraturen

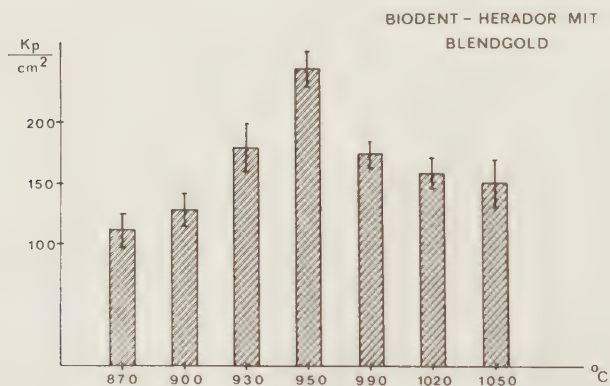


Abb. 12
Zugfestigkeit Biodent-Herador mit Blend-
gold in Abhängigkeit von verschiedenen
Brenntemperaturen

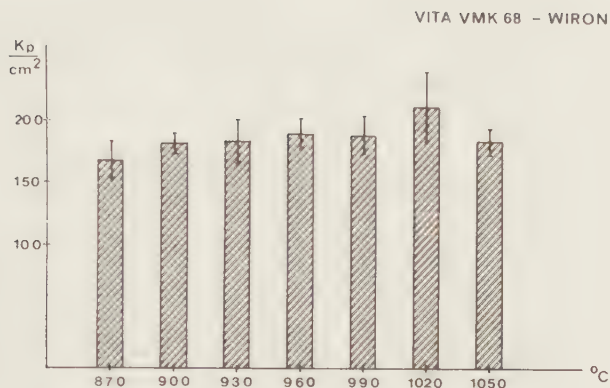


Abb. 13
Zugfestigkeit VMK 68 - Wiron in Abhängig-
keit von verschiedenen Brenntemperaturen

In dem System Biodent-Herador liegen die Maximalwerte bei der Temperatur von 950° C.

Ohne Blendgold betrugen die Höchst- und Tiefstwerte 132 und 108 kp. Mit Blendgold ergab sich eine Streuung von 135 bis 112 kp.

Das System VMK 68 - Wiron zeigt diese Temperaturabhängigkeit nicht. Es liegt zwar ein Maximum bei 1020° C vor, dieses ist jedoch nicht signifikant. Der Höchstwert betrug 120 kp, der Tiefstwert 85 kp.

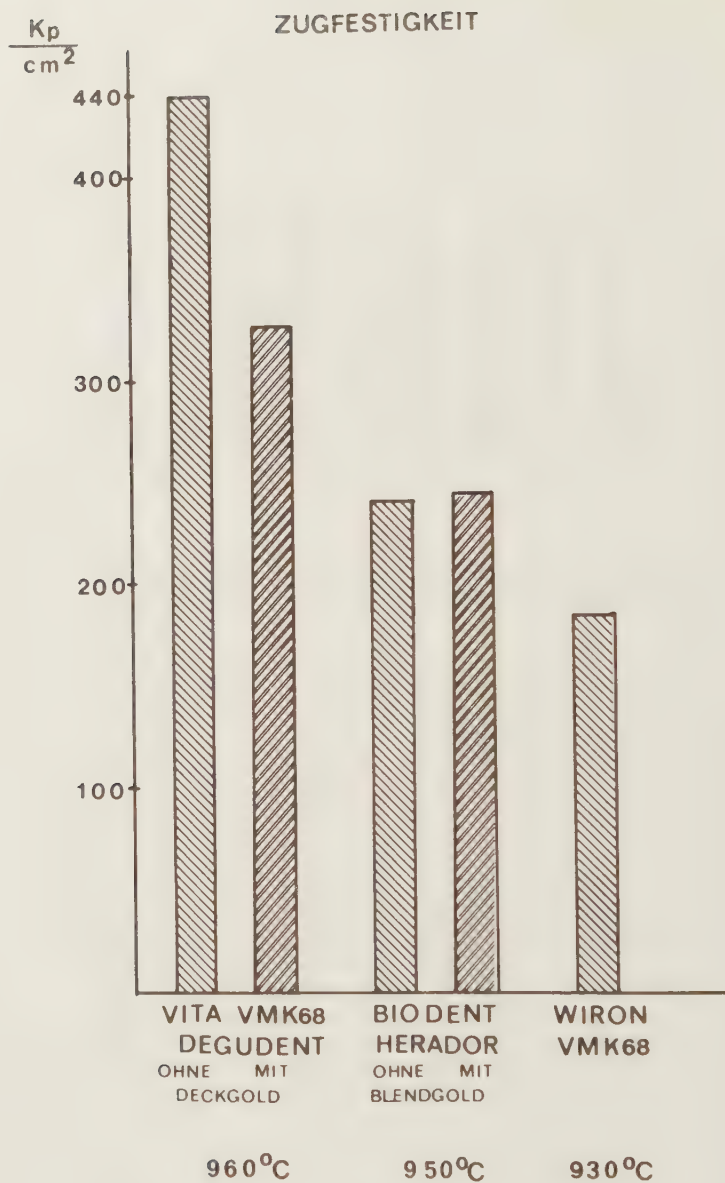


Abb. 14
Zugfestigkeit bei vorgeschriebenen Brenntem-
peraturen von 5 metallkeramischen Systemen

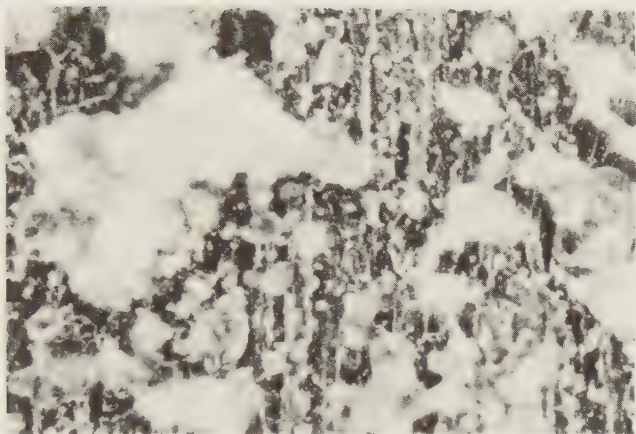


Abb. 15
Porzellaninseln auf der Metalloberfläche
Lichtmikroskop
400 x

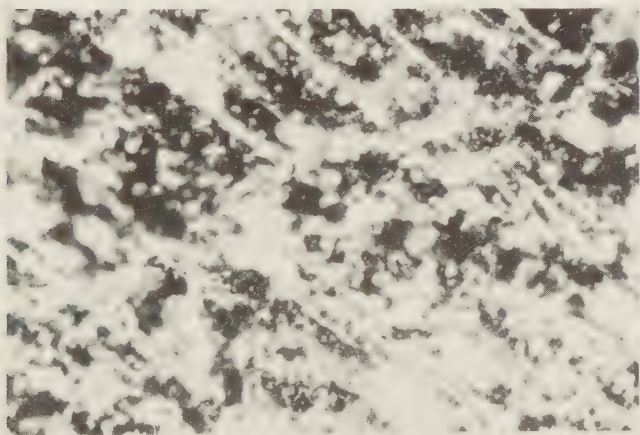


Abb. 16
Porzellaninseln auf der Metalloberfläche
Lichtmikroskop
400 x

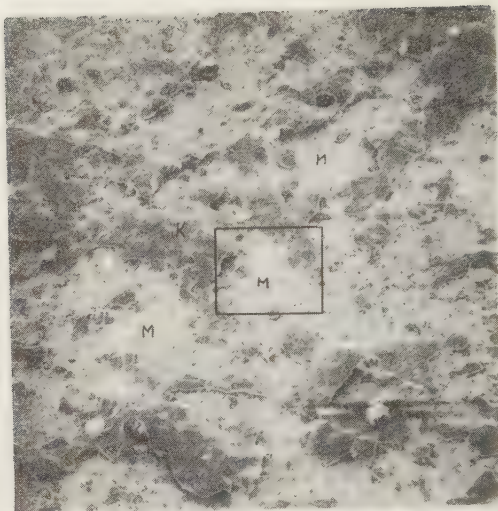


Abb. 17 a

VMK - Degudent mit Deckgold; Abrißfläche
100-fach mit dem Rasterelektronenmikros-
kop vergrößert. M = Deckgold, K = kera-
mische Masse. Umrahmtes Feld = Ausschnitt
für weitere Vergrößerungen

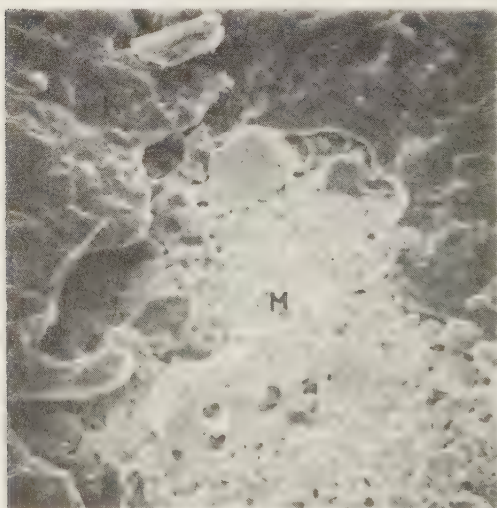


Abb. 17 b

VMK - Degudent mit Deckgold; Abrißfläche
525-fach mit dem Rasterelektronenmikros-
kop vergrößert. M = Deckgold, K = keramische
Masse

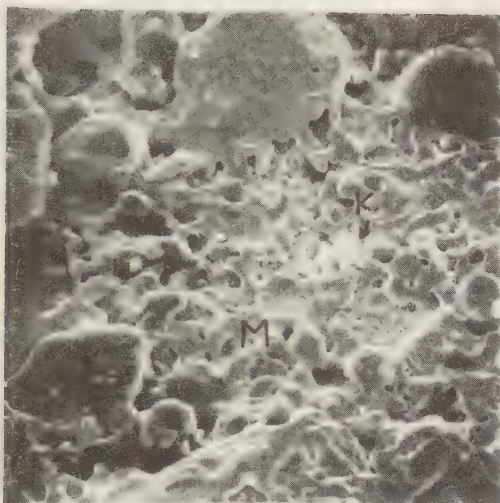


Abb. 17 c

VMK - Degudent mit Deckgold; Abrißfläche
1050-fach mit dem Rasterelektronenmikros-
kop vergrößert. M = Deckgold, K = kera-
mische Masse

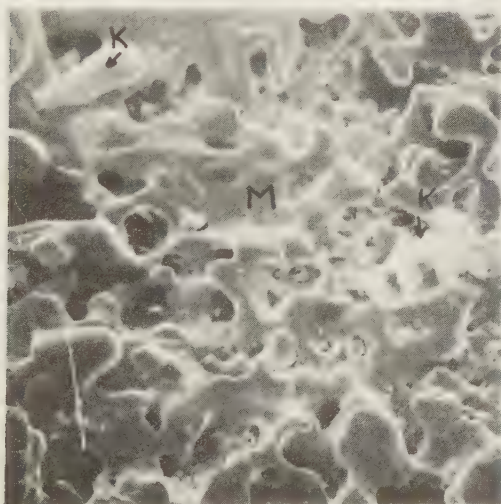
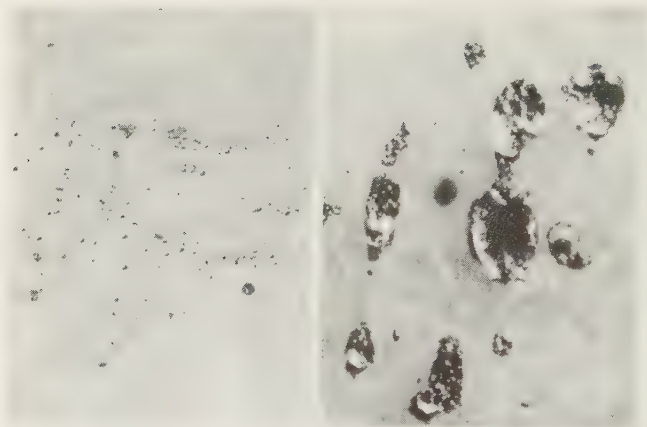


Abb. 17 d

VMK - Degudent mit Deckgold; Abrißfläche
2100-fach vergrößert im Rasterelektronen-
mikroskop. M = Deckgold, K = keramische
Masse



a

b

Abb. 18
Metall auf der Keramikoberfläche
64 x (a), 400 x (b)



Abb. 19
Blasen in der Grundmasse bei 1020° C
120 x

Abb. 14 zeigt die Zugfestigkeiten der fünf untersuchten metallkeramischen Systeme bei den von den Herstellern vorgeschriebenen Brenntemperaturen.

Bei VMK 68 - Degudent wird ein Unterschied von 112 kp/cm^2 bei Deckgoldanwendung gefunden, Biodent-Herador zeigt keine Differenz der Festigkeitswerte durch Anwendung von Blendgold.

3.5. Beschaffenheit der Abrißflächen

Bei der Betrachtung der Abrißflächen konnte eine vollständige Freilegung des Basismetalls in keinem Fall beobachtet werden. Mit dem Mikroskop waren stets anhaftende Inseln von keramischer Masse auf der Metalloberfläche festzustellen. Die Abb. 15 und 16 zeigen Oberflächen des VMK 68 - Degudent-prüfkörpers ohne Deckgold Nr. 6, der bei einer Belastung von 69 kp auseinandergerissen ist. Die Brenntemperatur betrug hierbei 870° C .

Bei den mit Deckgold versehenen Prüfkörpern zeigten sich größere, porzellanfreie Metalloberflächen.

Die Abb. 17 a bis 17 d zeigen die mit Gold bedampfte Abrißfläche des VMK - Degudent Prüfkörpers mit Deckgold Nr. 9 (bei 900° C gebrannt und bei 50 kp zerrissen) in verschiede-

nen rasterelektronenmikroskopischen Vergrößerungen. Alle Bilder wurden mit einer Spannung von 20 KV aufgenommen.

In Abb. 17 a, 100-fache Vergrößerung, sieht man größere helle Deckgoldbezirke (M), die nur durch kleinere dunkelgraue Inseln von keramischer Masse (K) unterbrochen sind.

In Abb. 17 b sieht man das in Abb. 17 a umrahmte Areal in 525-facher Vergrößerung. Gut ist die schwammartige Struktur der Deckgolddschicht (M) zu sehen, die von unregelmäßigen Hohlraumbildungen unterschiedlicher Größenordnung unterbrochen ist.

Deutlicher wird der wabenartige Aufbau der Deckgolddschicht in den Abb. 17 c und 17 d, die die Oberfläche in 1050-facher bzw. 2100-facher Vergrößerung zeigen.

In Abb. 17 d zeigen sich mehrere kleine, kristalline Stücke keramischer Masse (K), die sich in der kavitätenreichen Deckgolddschicht gehalten haben.

Bei 990⁰ C wurden bei dem Prüfkörper Nr. 2 des Systems VMK 68 - Degudent ohne Deckgold, der eine Zerreißbelastung von 182 kp aufwies, kleine Metallinseln auf der Abrißfläche der keramischen Masse gefunden. Abb. 18 a und 18 b zeigen die 64- bzw. 400-fache Vergrößerung dieser Oberfläche.

Bei VMK 68 - Degudent wurde bei der Temperatur von 1020° C ein Auftreten von Blasen innerhalb der Grundmasse festgestellt. Abb. 19 zeigt die 120 mal vergrößerte Oberfläche des Prüfkörpers Nr. 5, der bei 130 kp zerriß. Die Blasen in der keramischen Masse haben keine direkte Verbindung mit dem Basismetall. Die Metalloberfläche unter den Blasen ist mit einer dünnen, hochglänzenden Porzellanschicht gänzlich bedeckt.

Bei dem System Biodent-Herador traten ähnliche Blasen erst bei der Temperatur von 1050° C auf.

Bei VMK 68 - Wiron wurde immer eine grünlich, bläulich verfärbte Schicht nahe der Kontaktzone gefunden.

4. Diskussion

Um in der Werkstoffprüfung die Festigkeit einer Verbindung zu bestimmen, ist die Verwendung eines Zugtestes ein übliches Verfahren. M a t t i n g und W i t t (40), T h o r t e n (58) untersuchten mit einer ähnlichen Anordnung die Festigkeit von glaskeramischen Klebstoffen, die in der Technik Anwendung finden. Sie erhielten Werte von 520 kp/cm^2 .

Voraussetzung für die Genauigkeit der Aussage ist die Parallelität der Prüfkörper, die durch die beschriebene Herstellungsweise gewährleistet ist.

Die erhaltenen Werte können aber schlecht mit denen anderer Autoren (N a l l y - 43 , G a y c k e n - 23) verglichen werden. N a l l y (43) stellte bei seinen Versuchen eine Festigkeit von 265 kp/cm^2 für die Verbindung VMK - Degudent fest. G a y c k e n (23) fand für das System VMK 68 - Wiron Werte von 160 kp/cm^2 . Beide untersuchten Systeme, die beide Komponenten, Grund- und Dentinmasse, umfaßten, also mehrmals gebrannt waren. Bei ihren Versuchen erfolgte der Bruch meist in der schwächeren Dentinschicht. Bei dem Verfahren von R i t z e (50) und G a y c k e n (23) die Dentinmasse zwischen zwei bereits mit der Grundmasse bebrannten Metallschrauben einzuschmelzen, ist die Gefahr der Blasenbildung durch die Schwindung der keramischen Masse beim Brand gegeben. Diese Fehlermöglichkeit wird durch die gewählte Versuchsanordnung weitgehend ausgeschaltet.

Einzuwenden bliebe, daß die Grundmasse bei schneller Brandführung an den Rändern eher schmilzt und durch das Vakuum etwaige Lufteinschlüsse nicht mehr entfernt werden können. An den Bruchflächen wurden jedoch bei normalen Brenntemperaturen kaum Blasen gefunden.

Die bei 1020° C und 1050° C beobachteten Blasen, mit hochglänzender Bedeckung des Basismetalls in der Grundmasse, können auf diese Weise entstanden sein. Bei diesen hohen Temperaturen sintert die Masse nicht nur zusammen, sondern wird auch teigig, so daß sich die eingeschlossenen Luftbläschen ausdehnen können. D u n w o r t h (15) nimmt sogar an, daß die Grundmasse beim Überbrennen aufschäumt und daher Blasen entstehen.

Eine Blasenbildung aufgrund von Unreinheiten, z. B. Lunkern an der Metalloberfläche, ist auszuschließen.

Ebenfalls ist die Annahme unwahrscheinlich, daß Platin als oberflächenaktives Element Gase (Wasserstoff, Sauerstoff) absorbiert hat und diese bei hohen Temperaturen wieder abgibt. Die Oberfläche wurde vorher oxidgeglüht. Dieser Prozeß, der im amerikanischen Gebrauch "Degassing" genannt wird, hat den Zweck, diese absorbierten Gase zu verbrauchen und auszutreiben.

Die Erwärmung der Prüfkörper auf 180° C beim Aushärten des Klebstoffes dürfte zu keiner Beeinträchtigung der Haftung und zu keinen Spannungen im Verbund Metall-Keramik führen.

Die Legierungen sind nach dem Brand bei 550°C vergütbar und außerdem im bebrannten Zustand zu verlöten. W a g - n e r (64) beobachtete solche Sprünge und Spannungen erst bei einem plötzlichen Abkühlen um 400°C .

Die Zugscherspannungen, die V i c k e r y und B a d i - n e l l i (60), S h e l l und N i e l s e n (53) angeben, sind ebenfalls nicht mit den gefundenen Werten vergleichbar, da sie mehrachsige Belastungen der Verbindung darstellen.

Die bei VMK 68 - Degudent und Biodent-Herador gefundenen Anstiege der Festigkeitswerte, mit Maxima bei den von den Herstellern angegebenen Brenntemperaturen, zeigen deutlich eine Temperaturabhängigkeit.

M e y e r und N a l l y (42) haben mit ihrer letzten Untersuchung einen Anhaltspunkt dafür gegeben, weshalb bei diesen Temperaturen die Haftung bei Edelmetall-Legierungen am besten ist. Sie fanden, daß die Spurenmetalle bei diesen Bedingungen die geringste freie Energie zur Oxidbildung besitzen und quantitativ am meisten zur Grenzschicht diffundieren.

Das System VMK 68 - Wiron zeigt diese Temperaturabhängigkeit nicht, bis auf eine kleine Erhöhung bei 1020°C sind alle Werte nahezu gleich.

Daraus folgt, daß die vorgeschriebenen Temperaturen bei der Herstellung von metallkeramischen Arbeiten auf edelmetallhaltigen Gerüsten genau zu beachten sind. Ein Unterbrennen der Massen hat eine stärkere Senkung der Festigkeit zur Folge als ein Überbrennen um den gleichen Temperaturbetrag.

Eine Erklärung für die bei Deckgoldanwendung gefundenen Werte, bei VMK 68 - Degudent ein Absinken, bei Biodent-Herador ein Gleichbleiben der Festigkeit, mag in der unterschiedlichen Menge der keramischen Zusätze (E i c h n e r - 18) und möglicherweise auch der Oxidbildner, die von den Herstellern den Deckgolden beigelegt werden, liegen.

Die in den Abb. 17 a bis 17 d wiedergegebene Abrißfläche läßt aufgrund ihrer Struktur (schwammartiges Aussehen mit vielen Kavitäten als mögliche Retentionen für die keramische Masse) vermuten, daß eine mechanische Haftung vorliegt.

Nun zeigt sich aber in Abb. 17 d, daß die keramische Masse diese Retentionen nur geringfügig ausnutzte, wie es die Ergebnisse der Zugversuche zeigen.

Anders kann man sich die bei VMK 68 - Degudent beobachteten größeren, nur mit sehr wenigen kleinen Porzellanschollen bedeckten, teilweise frei liegenden Metallflächen nicht deuten, als daß die Haftung an diesen Stellen wesentlich geringer war.

Wie E i c h n e r (18) zeigte, kann man die Angaben, die aus Versuchen mit amerikanischen Deckgoldern erarbeitet wurden, nicht ohne weiteres auf die deutschen Deckgolde übertragen, da sich bei diesen unterschiedliche Reaktionen an der Grenzfläche abspielen, wie es aus elektronenoptischen Bildern ersichtlich war.

Die kleinen Metallinseln auf der keramischen Oberfläche (Abb. 18 a und 18 b) deuten auf die hohe Festigkeit der metallkeramischen Bindung hin, die in dem beobachteten Fall größer gewesen zu sein scheint als die Festigkeit des Metallgefüges.

Die bei VMK 68 - Wiron festgestellten Werte, die allgemein niedriger als bei den edelmetallhaltigen Systemen sind, gleichen den Ergebnissen, die V o s s (62, 63) bei seinen Druckversuchen mit Wironkronen und G a y c k e n (23) bei seinen Zugversuchen erhalten haben.

Die grünlich-bläulich verfärbte Schicht nahe der Kontaktzone beruht auf in der keramischen Masse gelösten farbgebenden Oxiden der Chrom-Kobaltlegierung, wahrscheinlich Kobaltoxid.

5. Zusammenfassung

Die Haftung der gebrannten keramischen Massen auf den Metall-Legierungen bei metallkeramischen Systemen, die in der Zahnheilkunde gebräuchlich sind, wurde untersucht. Diese Systeme waren:

- 1) VMK 68 - Degudent Universal ohne Deckgold,
- 2) VMK 68 - Degudent Universal mit Deckgold,
- 3) Biodent-Herador ohne Blendgold,
- 4) Biodent-Herador mit Blendgold,
- 5) VMK 68 - Wiron.

Der Autor entwickelte eine Methode, um parallele Prüfkörper herzustellen. Mit einem Zugtest ist bei diesen Systemen untersucht worden, ob die Brenntemperatur einen Einfluß auf die Haftfestigkeit hat.

In einer Zerreißmaschine wurden 350 Zugversuche durchgeführt. Bei allen Zugversuchen erfolgte der Bruch in der Regel innerhalb der keramischen Grundsicht, mit teilweiser, geringer Freilegung der Oberfläche des Basismetalls.

Eine Temperaturabhängigkeit lag bei 4 Systemen vor, während eines (VMK 68 - Wiron) ohne Beeinflussung durch die Brenntemperatur blieb.

Die höchsten Festigkeitswerte ergaben sich bei den von den Herstellern vorgeschriebenen Brenntemperaturen.

Deshalb müssen die angegebenen Arbeitstemperaturen genau eingehalten werden.

Ein Unterbrennen der keramischen Masse schwächt die Haftung mehr als ein Überbrennen um den gleichen Temperaturbetrag.

Bei Anwendung von Deckgold ergab sich für das System Biodent-Herador keine Änderung, während VMK 68 - Degudent eine Verminderung der Haftung zeigt.

Tabelle 1

VMK 68 - DEGUDENT UNIVERSAL

°C	870	900	930	960	990	1020	1050
1)	58	79	143	193	171	117	99
2)	68	80	158	213	182	118	89
3)	76	83	183	253	148	125	98
4)	62	58	193	234	147	108	102
5)	72	76	149	229	178	130	95
6)	69	80	191	206	155	112	100
7)	63	79	164	198	153	126	113
8)	60	62	186	233	164	116	85
9)	64	77	147	208	168	113	100
10)	73	65	178	226	157	120	108
M	66,5	73,9	169,2	219,3	162,3	118,5	98,9
s ⁺	6,0	8,8	19,2	18,7	12,2	6,9	8,2

Tabelle 2

VMK 68 - DEGUDENT UNIVERSAL MIT DECKGOLD

°C	870	900	930	960	990	1020	1050
1)	28	62	100	151	143	105	98
2)	26	52	95	179	140	93	73
3)	20	34	76	140	132	89	84
4)	27	70	105	170	125	97	79
5)	26	68	90	162	117	103	85
6)	30	43	80	160	139	106	90
7)	34	57	120	168	135	112	87
8)	24	48	104	156	127	102	80
9)	27	50	117	170	134	95	76
10)	24	42	98	173	123	100	79
M	26,6	52,6	98,5	162,9	131,5	100,2	83,1
s [±]	3,7	11,7	14,2	11,6	8,3	6,8	7,3

Tabelle 3

BIODENT-HERADOR

°C	870	900	930	950	990	1020	1050
1)	45	44	71	108	78	80	80
2)	44	60	68	119	90	75	68
3)	64	50	95	108	90	70	81
4)	50	58	98	125	96	68	84
5)	48	64	73	132	83	68	80
6)	57	56	83	127	98	95	76
7)	62	49	87	123	76	93	75
8)	47	68	91	118	86	96	72
9)	59	57	86	125	94	87	74
10)	65	63	85	111	93	85	79
M	54,1	56,9	83,7	119,6	88,4	81,7	76,9
s ⁺	8,1	7,4	10,1	8,3	7,5	11,1	4,8

Tabelle 4

BIODENT-HERADOR MIT BLENDGOLD

°C	870	900	930	950	990	1020	1050
1)	68	74	80	127	92	78	76
2)	48	69	82	120	89	79	64
3)	62	72	103	128	98	81	81
4)	56	63	84	114	92	84	76
5)	52	58	96	112	85	65	59
6)	57	62	105	126	82	87	82
7)	46	70	76	117	84	75	63
8)	63	56	96	135	80	82	74
9)	59	64	91	121	91	83	85
10)	48	57	85	123	85	74	88
M	55,9	64,5	89,8	122,3	87,8	78,8	74,8
s ⁺	7,3	6,5	9,9	7,0	5,5	6,3	9,9

Tabelle 5

VMK 68 - WIRON

$^{\circ}\text{C}$	870	900	930	960	990	1020	1050
1)	94	87	102	89	91	106	98
2)	80	94	102	100	83	85	95
3)	90	83	90	90	106	106	92
4)	71	92	75	105	90	96	90
5)	76	91	83	95	100	98	100
6)	79	95	99	90	106	120	83
7)	89	88	94	98	91	100	91
8)	84	92	98	90	95	125	86
9)	81	98	87	101	96	128	92
10)	93	89	91	91	87	102	89
M	83,7	90,9	92,1	94,9	94,5	106,6	91,6
s^+	7,6	4,3	8,7	5,7	7,7	13,7	5,1

6. Literaturverzeichnis
=====

- 1.) Adams, R.B., Pask, J.A.
Fundamentals of Glass- to Metal Bonding VII
Wettability of Iron by Molten Sodium Silicate
J. Amer. Ceram. Soc. 44, 430 - 433 (1961)
- 2.) Antony, D.H., Burnett, A.P., Smith, D.L., Brooks, M.S.
Shear Test for Measuring Bonding in Cast Gold
Alloy - Porcelain Composites
J. Dent. Res. 49, 27 - 33 (1970)
- 3.) Beeck, K.H.
Erfahrungen mit metallkeramischen Kronen und
Brücken mit einem Überblick über die Entwicklung
Dtsch. Zahnärztebl. 23, 418 - 425 (1969)
- 4.) Borom, M.P., Pask, J.A.
Role of Adherence Oxides in the Development of
Chemical Bonding at Glass - Metal Interfaces
J. Amer. Ceram. Soc. 49, 1 (1966)
- 5.) Brecker, S.C.
Porcelain baked to Gold - a new Medium in
Prosthodontics
J. prosth. Dent. 6, 801 - 810 (1956)
- 6.) O' Brien, W., Ryge, G.
Relations Between Molecular Force Calculations
and Observed Strength of Enamel - Metal Interfaces
J. Amer. Ceram. Soc. 47, 5 - 8 (1964)
- 7.) O' Brien, W.J., Kring, J.E., Ryge, G.
Heat Treatment of Alloys to be used for the
Fused Porcelain Technique
J. prosth. Dent. 14, 955 - 960 (1964)

- 8.) O' Brien, W.J., Ryge, G.
Contact Angles of Drops of Enamels on Metals
J. prosth. Dent. 15, 1094 - 1100 (1965)
- 9.) Cole jr., S.S., Sommer, G.
Glass - Migration Mechanism of Ceramic - to
Metal Seal Adherence
J. Amer. Ceram. Soc. 44, 265 - 271 (1961)
- 10.) Cowger, G.T., Woycheshin, F.F.
Gold Plating to Enhance the Appearance of
Porcelain-Faced Crowns
J. prosth. Dent. 11, 925 - 928 (1961)
- 11.) Dietzel, A.
Explanation of Adhering Problem in Sheet Iron
Enamels
Ceram. Abstr. 13, (10) 250, (1934)
- 12.) Dietzel, A.
Adherence in Sheet Iron Enamelware
Ceram. Abstr. 14, 107 (1935)
- 13.) Douglas, G.S., Zander, J.M.
X-ray Diffraction Study of the Oxidation
Characteristics of Nickel Pickled Sheet Iron
as Related to Enamel Adherence
J. Amer. Ceram. Soc. 34, 52 - 59 (1951)
- 14.) Drum, W.
Drum-Keramik
Berlinische Verlagsanst. 1943
- 15.) Dunworth, F.D.
Porcelain Fused to Gold
J. prosth. Dent. 8, 633 (1958)
- 16.) Eichner, K.
Über die Bindung von keramischen Massen und
Edelmetall-Legierungen - Theorien und optische
sowie elektronenmikroskopische Untersuchungen
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 373 - 382 (1968)

- 17.) Eichner, K.
Leitfaden der zahnärztlichen Werkstoffe und
ihrer Verarbeitung,
Berlinische Verlagsanstalt, 2. Aufl. 1967
- 18.) Eichner, K., von Radnoth, M.Sz., Riedel, H., Vahl, J.
mikromorphologische Untersuchungen der Gold-
Keramikverbindungen verschiedener Systeme
Dtsch. zahnärztl. Z. 25, 274 - 280 (1970)
- 19.) Eichner, K.
Beitrag zum Brückenersatz nach dem Metallkera-
mikverfahren - klinische und werkstoffkundliche
Ergebnisse.
Dtsch. Zahnärztek. 28, 89 - 101 (1969)
- 20.) Fehr, C.U.
Keramik für Zahnärzte
Hermann Meusser Verlag Leipzig, 1936
- 21.) Freyberger, P.
Fehlermöglichkeiten in der Metallkeramik
Zahnärztl. Welt 78, 1082 - 1093 (1969)
- 22.) Fulrath, R.M., Mitoff, S.P., Pask, J.A.
Fundamentals of Glass - to Metal Bonding III
Temperature and Pressure Dependence of
Wettability of Metals by Glass
J. Amer. Ceram. Soc. 40, 269 -274 (1957)
- 23.) Gaycken, H.K.
Untersuchungen einer Chrom-Kobaltlegierung
und den aufbrennbaren keramischen Massen mit
besonderer Berücksichtigung der Härte, Haft-
festigkeit und Verarbeitungstechnik der Werk-
stoffe
Med. Diss. Hamburg 1970
- 24.) Harrison, W.N., Richmond, J.C., Pitts, J.W., Brenner, S.G.
Radioisotope Study of Cobalt in Porcelain Enamel
J. Amer. Ceram. Soc. 35, 113 - 120 (1952)

- 25.) Healy, J.H., Andrews, J.A.
Cobalt Reduction Theory for Adherence of
Sheet - Iron - Ground Coats
J. Amer. Ceram. Soc. 34, 207 - 214 (1951)
- 26.) Johnston, J.F.
Porcelain Veneers bonded to Precious Metal
Castings
J. Canad. Dent. Ass. 26, 657 - 663 (1960)
- 27.) Johnston, J.F., Dykema, R.W., Cunningham, D.M.
The Use and Construction of Gold Crowns with
a Fused Porcelain Veneer - A Progress Report
J. prosth. Dent. 6, 811 - 821 (1956)
- 28.) Johnston, J.F., Dykema, R.W., Mumford, G., Phillips, R.W.
Construction and Assembly of Porcelain Veneer Gold
Crowns and Pontics
J. prosth. Dent. 12, 1125 - 1137 (1962)
- 29.) Kautz, K.
Reply to Staley's Discussion of a "Critical
Analysis of Some Statements and Experiments on
the Adherence of Sheet - Steel Ground Coats"
J. Amer. Ceram. Soc. 21, 311 - 315 (1938)
- 30.) Kautz, K.
Oxide Film Between Fired Ground Coat Enamels
and Iron
J. Amer. Ceram. Soc. 22, 247 - 250 (1939)
- 31.) Kautz, K.
Further Data on Enamel Adherence
J. Amer. Ceram. Soc. 19, 93 - 108 (1936)
- 32.) Kautz, K.
The Effect of Iron Surface Preparation Upon
Enamel Adherence
J. Amer. Ceram. Soc. 20, 288 - 295 (1937)
- 33.) King, B.W., Tripp, H.P., Duckworth, W.H.
Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metals
J. Amer. Ceram. Soc. 42, 504 - 525 (1959)

- 34.) Knap, F.J., Ryge, G.
Bond Strength of Dental Porcelain Fused to Metal
J. Dent. Res. 45, 1047 - 1051 (1966)
- 35.) Lautenschlager, E.P., Greener, E.H., Elkington, W.E.
Microprobe Analyses of Gold - Porcelain Bonding
J. Dent. Res. 48, 1206 - 1210 (1969)
- 36.) Lavine, M.H., Custer, F.
Variables Affecting the Strength of Bond Between
Porcelain and Gold
J. Dent. Res. 45, 32 - 36 (1936)
- 37.) Leone, E.F., Fairhurst, C.W.
Bond Strength and Mechanical Properties of Dental
Porcelain Enamels
J. prosth. Dent. 18, 155 - 159 (1967)
- 38.) Lyon, D.M., Cowger, G.T., Woycheshin, F.F., Miller, Ch.B.
Porcelain Fused Gold - Evaluation and Esthetics
J. prosth. Dent. 10, 319 - 324 (1960)
- 39.) v. Mathé, D.
Über die Hejcmann'sche Emailkrone
Dtsch. zahnärztl. Wschr. 36, 1093 - 1098 (1933)
- 40.) Matting, A., Witt, W.
Zur Belastbarkeit von Glas-Metall-Verbindungen
Tonindustr. Z. 493, 498 (1967)
- 41.) Marxkors, R., Thomas, K.D.
Die VMK - Degudent Technik
Dtsch. zahnärztl. Z. 6, 176 - 179 (1965)
- 42.) Meyer, J.M., Nally, J.N.
Some Aspects of the Chemical Bonding in the
Porcelain Baked to Metal Technique
7th annual meeting of IADR continental european
section 19th - 20th Sept. 1970, Erlangen
- 43.) Nally, J.N., Berta, J.J.
Recherches expérimentales sur les propriétés
mécaniques des céramiques cuites sur alliages
Rev. Mens. Suisse Odonto-Stomatol. 75, 93 (1965)

- 44.) Nally, J.N., Monnier, D., Meyer, J.M.
Distribution topographique des certains éléments
de l'alliage et de la porcelain au niveau de
la liaison céramo - métallique
Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 78, 868 - 878 (1968)
- 45.) Pask, J.A., Fulrath, R.M.
Fundamentals of Glass - to Metal Bonding VIII:
Nature of Wetting and Adherence
J. Amer. Ceram. Soc. 45, 592 - 596 (1962)
- 46.) Pearson, S.L.
Developments in Metal Bonded Porcelain Technique
Brit. Dent. J. 116, I, 122 - 124 (1964)
- 47.) v. Radnoth, M.Sz.
Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die
Bildung von Oxidschichten an metallkeramischen
Systemen
Dtsch. zahnärztl. Z. 25, 259 - 264 (1970)
- 48.) v. Radnoth, M.Sz., Lautenschlager, E.P.
Metal Surface Changes during Porcelain Firing
J. Dent. Res. 48, 321 - 324 (1969)
- 49.) v. Radnoth, M.Sz., Lautenschlager, E.P.
Untersuchungen über die Morphologie der Grenzfläche
zwischen Edelmetall-Legierung und aufgebrannten
keramischen Massen an Kronen
Dtsch.zahnärztl. Z. 24, 1029 - 1036 (1969)
- 50.) Ritze, H.
Untersuchungen einer Gold-Platin-Legierung und den
dazu aufbrennbaren keramischen Massen unter beson-
derer Berücksichtigung der Härte, Haftfestigkeit
und Homogenität der Werkstoffe
Dtsch. Zahn-, Mund- u. Kieferheilk. 47, 346 - 357
(1966)

- 51.) Ryge, G.
Current American Research on Porcelain - Fused
to Metal Restorations
J. Dent. Res. 15, 385 - 392 (1965)
- 52.) Shelby, D.S.
Practical Considerations and Design of Porcelain
Fuses to Metal
J. prosth. Dent. 12, 542 - 548 (1962)
- 53.) Shell, J., Nielsen, J.P.
Study of the Bond between Gold Alloys and Porcelain
IADR Meeting, St. Louis 1962
J. Dent. Res. 41, 1424 - 1437 (1962)
- 54.) Silver, M., Klein, G., Howard, M.
Platinum-Porcelain Restorations
J. prosth. Dent. 6, 695 - 705 (1956)
- 55.) Silver, M., Klein, G., Howard, M.
An Evaluation and Comparison of Porcelain Fused
to Cast Metals
J. prosth. Dent. 10, 1055 - 1064 (1960)
- 56.) Skinner, E.W., Phillips, R.W.
The Science of Dental Materials
W.B. Saunders Co. Philadelphia 6th Edition,
S. 377, 537 - 544
- 57.) Swartz, M.L., Phillips, R.W.
A Study of Adaption of Veneers to Cast Gold Crowns
J. prosth. Dent. 7, 817 - 822 (1957)
- 58.) Thorten, R.
Bond Strength and Elastic Properties of Ceramic
Adhesives
J. Amer. Ceram. Soc. 45, 201 - 209 (1962)
- 59.) Van Houten, G.R.
A Survey of Ceramic - to Metal Bonding
Ceramic Bull. 38, 301 (1959)

- 60.) Vickery, R.C., Badinelli, L.A.
Nature of Attachment Forces in Ceramo Porcelain-
Gold Systems
IADR Meeting, Washington, D.C., March 1967
- 61.) Volpe, M.L., Fulrath, R.M., Pask, J.A.
Fundamentals of Glass - to Metal Bonding IV:
Wettability of Gold and Platinum by Molten
Sodium Disilicate
J. Amer. Ceram. Soc. 42, 102 - 106 (1959)
- 62.) Voß, R.
Die Festigkeit metallkeramischer Kronen
Dtsch. zahnärztl. Z. 24, 726 - 731 (1969)
- 63.) Voß, R.
Möglichkeiten und Grenzen der Metallkeramik
Zahnärztl. Welt 79, 139 - 142 (1970)
- 64.) Wagner, E.
Die theoretischen Grundlagen der Vita-VMK -
Degudent Technik
Zahnärztl. Welt 66, 343 - 355 (1965)
- 65.) Weyl, W.A.
Surface Properties of Glasses as Affected by
Heavy Metal Ions
J. Soc. Glass Technol. 32, 247 - 259 (1948)
- 66.) Firmenprospekte:
Bremer Goldschlägerei W. Herbst, Wiron
De Trey, Biodent-Herador - Gold-Keramik
Vita, VMK - Degudent
Ciba, Bindemittel Araldit

Lebenslauf

Am 29.8.1942 wurde ich als einziges Kind des Oberingenieurs Dr. F. Püchner und seiner Ehefrau Christiane Püchner, geb. Kastil, in Berlin geboren.

Nach dem Abitur im Februar 1963 am naturwissenschaftlich-mathematischen Leibniz-Gymnasium in Dortmund begann ich im November 1963 an der Freien Universität Berlin das Studium der Zahnmedizin. Die zahnärztliche Vorprüfung legte ich am 5.4.1966, die zahnärztliche Prüfung am 26.2.1969 an der Freien Universität Berlin ab.

Nach der Bestallung als Zahnarzt im März 1969 arbeitete ich als Assistent in einer Praxis in Berlin bis Juli 1970. Seit dem 1.9.1970 bin ich als wissenschaftlicher Assistent an der Freien Universität Berlin in der prothetischen Abteilung, Leiter Professor Dr. K. Eichner, der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde beschäftigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. K. Eichner für die Überlassung des Themas und für seine freundliche Unterstützung und Beratung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen besonderen Dank aussprechen.

Sehr danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Kösters, Direktor der Profilwalzwerke der Hoesch AG, der mir die Prüfkörperhaltungen herstellen ließ.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Naseband von der Bundesanstalt für Materialprüfung in Berlin für die Bereitstellung der Prüfmaschine.

Herrn Dr. Schmitz von der Zahnfabrik Wienand & Söhne, den Firmen Heraeus, Degussa, Ciba und Bremer Goldschlägerei danke ich für Ihre Hilfe und die zur Verfügung gestellten Materialien.

